



Efeito da Presença de Aditivos no Processo de Solidificação e Estabilização de Rejeito de Curtume com Cimento de Alto Forno

Igor Malamace de Azevedo Barros

Projeto Final de Curso

Orientador

Prof. Dr. Jo Dweck.

Março de 2007

EFEITO DA PRESENÇA DE ADITIVOS NO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE REJEITO DE CURTUME COM CIMENTO DE ALTO FORNO

Igor Malamace de Azevedo Barros

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Ricardo Silva Aderne, D.Sc.

Wilson de Norões Milfont Jr., M.Sc.

Armando Lucas Cherem da Cunha,
Químico Industrial

Orientado por:

Jo Dweck, Doutor

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2007

Barros, Igor Malamace de Azevedo

Efeito da Presença de Aditivos no Processo de Solidificação e Estabilização de Rejeito de Curtume com Cimento de Alto Forno / Igor Malamace de Azevedo Barros

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

vi, 61 páginas.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007.

Orientador: Jo Dweck.

1. Solidificação. 2. Estabilização. 3. Rejeito de curtume. 4. Cimento de alto forno. 5. Cromo. 6. Metacaulinita. 7. Análises térmicas. 8. Projeto Final de Curso (Graduação – UFRJ/EQ). 9. Jo Dweck. I. Título.

Este trabalho é dedicado ao professor do DPI – Escola de Química Jo Dweck e ao profissional do NUCAT/COPPE Ricardo Aderne Silva pela orientação e ajuda dispensada nos momentos críticos.

Dedico também à minha família e a todos os meus grandes amigos que, de alguma forma, me incentivaram e contribuíram para o meu crescimento.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Jo Dweck pela motivação, pelos seus conhecimentos disponíveis a todo tempo e sempre que necessário e também pelo companheirismo.

Ao Doutor Ricardo Silva Aderne pela paciência, pela parceria ao longo da execução do trabalho e pela grande ajuda prestada.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT), COPPE QUÍMICA / UFRJ pela utilização dos equipamentos de análise térmica e espectrofotometria de UV-VIS-NIR.

Ao meu amigo Rafael Bertges Silva de Carvalho pela amizade e pelo exemplo de dedicação.

Aos colegas do NUCAT e da Escola de Química que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

Enfim, agradeço a Deus por iluminar meu caminho.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

EFEITO DA PRESENÇA DE ADITIVOS NO PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE REJEITO DE CURTUME COM CIMENTO DE ALTO FORNO

Igor Malamace de Azevedo Barros

Março de 2007

Orientador: Prof. Dr. Jo Dweck

RESUMO

Com o aumento da consciência da sociedade a respeito do desenvolvimento sustentável, a relação das organizações com o meio ambiente se tornou um fator importante. Neste contexto, a correta destinação dos rejeitos industriais é de fundamental importância.

Neste trabalho, foi estudado o processo de solidificação e estabilização do rejeito de curtume com cimento de alto forno (AF), usando como aditivos, a bentonita de Wyoming e a metacaulinita. Avaliou-se o grau de hidratação do cimento durante o processo de solidificação principalmente por técnicas de análises térmicas. Verificou-se o efeito do rejeito e dos aditivos utilizados no processo de hidratação do cimento através da análise térmica diferencial não convencional, utilizada para estudo das etapas iniciais de hidratação, e da termogravimetria e análise térmica diferencial convencional para análise da hidratação do cimento após diferentes tempos de solidificação, nos primeiros 28 dias de solidificação. Verificou-se através de ensaios de lixiviação se a concentração de cromo no extrato lixiviado estaria dentro do limite máximo permitido pelas normas brasileiras.

Embora apresente uma ação retardante nos primeiros dias de hidratação de cimento de AF, quando o teor de rejeito é igual a 15% da massa de AF, o grau de hidratação de pastas solidificadas após 28 dias, é maior do que a pastas sem rejeito. As diversas pastas testadas apresentaram resultados de ensaios de lixiviação bastante satisfatórios, com teores de cromo no lixiviado, na ordem de dez vezes menor que o limite máximo de 5ppm permitido pela legislação.

O processo de solidificação e estabilização de rejeito de curtume com cimento de alto forno desenvolvido é ambientalmente viável e pode ser otimizado pela adição de metacaulinita e bentonita de Wyoming nas concentrações utilizadas.

Capítulo I – Introdução

Rejeitos industriais liberados para o meio ambiente levam muitos anos para se decompor, e dependendo do tipo de poluentes e mesmo as populações de microrganismos existentes não dão conta desta decomposição. A comunidade científica está assim em busca de soluções que possam minorar os problemas ambientais. Dentre vários resíduos de compostos tóxicos liberados para o ambiente, pode-se destacar o rejeito sólido de curtume - material rico em cromo. O cromo é mais tóxico sob a forma hexavalente (Cr^{6+}), em decorrência da sua grande solubilidade e os danos causados aos seres vivos são fatais. Entre as possibilidades para se tratar ou isolar o rejeito de curtume está a técnica da solidificação, que permite a estabilização do cromo contido no rejeito na forma trivalente, pela precipitação do mesmo na forma de hidróxido dentro da pasta solidificada.

O objetivo do Projeto foi estudar o processo de solidificação e estabilização do rejeito de curtume com cimento de alto forno (AF), usando como aditivos, a bentonita de Wyoming e a metacaulinita, e avaliar o efeito do rejeito e dos aditivos no processo de hidratação do cimento.

Este estudo contribui para mostrar a aplicação das metodologias usadas para avaliação de materiais agregados ao cimento no processo de estabilização de rejeitos, tendo alcance multidisciplinar já que os resultados são importantes para área de engenharia, meio ambiente, química e afins.

O segundo capítulo faz um levantamento de como tem evoluído o estado da arte dos processos de encapsulamento de rejeitos, em especial de solidificação e estabilização de rejeitos sólidos contendo metais pesados. São apresentados também fundamentos e reações de hidratação de cimento, utilizados na interpretação dos

resultados experimentais.

O terceiro capítulo trata dos materiais e métodos utilizados para os procedimentos experimentais. As técnicas principais utilizadas para acompanhar o processo de solidificação e estabilização foram: análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA), análise térmica diferencial não convencional (NCDTA) e espectrofotometria no visível. Para as análises por NCDTA e para os ensaios de lixiviação foram utilizados protótipos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do qual este projeto faz parte.

O quarto capítulo apresenta os resultados e sua discussão, compreendendo: caracterização das matérias primas, ensaios por NCDTA para estudo das etapas iniciais de hidratação, estudos por análise térmica da hidratação do cimento e rejeito, do efeito da presença do rejeito e aditivos na hidratação do cimento AF e ensaios de lixiviação para verificação da estabilização do cromo, após o processo de solidificação.

Nos anexos são apresentados dados complementares utilizados para cálculos de resultados finais apresentados no corpo do Projeto Final de Curso.

Capítulo II – Estado da Arte

II.1 – Cimento

O cimento é o material utilizado como agente solidificante na maioria dos projetos de engenharia civil, e também é muito utilizado como agente imobilizante para o tratamento de rejeitos.

O cimento, misturado com água e outros materiais de construção, tais como a areia, a pedra britada, o pó-de-pedra, a cal e outros, resulta nos concretos e nas argamassas usadas na construção de casas, edifícios, pontes, barragens etc. As características e propriedades desses concretos e argamassas vão depender da qualidade e proporções dos materiais com que são compostos.

Vários tipos de cimento (composições variadas) existem para diversas solicitações e alguns deles são listados na tabela II.1.

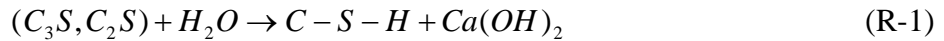
O cimento é fabricado basicamente a partir de mistura de matérias primas como carbonato de cálcio (CaCO_3), como fonte de óxido de cálcio (CaO); argila como fonte de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Esta mistura é homogeneizada, aquecida até 1450°C quando começa a apresentar parcial fase líquida; segue brusco resfriamento, formando um novo produto (clinker), que a seguir é moído até atingir uma área específica pré-determinada. Adicionam-se algumas substâncias entre as quais o sulfato de cálcio (gipsita) (dihidrato ou hemihidrato ou anidro), cuja função principal é retardar a pega do cimento. O cimento Portland é constituído basicamente de silicato tricálcico (alita) – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ representado por C_3S (40 a 60%); silicato dicálcico (belita) – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) (14 a 35%); aluminato tricálcio – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) (6 a 13%); ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (5 a 10%) e gipsita

$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$) (3 a 5%) [2].

Tabela II.1 – Tipos de cimento existente no mercado brasileiro [1]

Tipos de Cimento	Especificação
CP I-S-32	I-S - adição de até ~5% de calcário, escória ou pozolana 32 - Classe de resistência: 32 MPa após 28 dias de hidratação
CP II-E-32	II-E - adição de escória (6 a 34%)
CP II-Z-32	II-Z - adição de pozolana (6 a 14%)
CP II-F-32	II-Z - adição de filler calcário (6 a 10%)
CP IV-32	IV – pozolânico, adição de 15 a 50% de material pozolânico
CP V- ARI	V – ARI – alta resistência inicial com resistência mínima de 34 MPa aos 7 dias
CP IV-32-RS	RS – resistente a sulfatos
CP V- ARI-RS	alta resistência inicial e resistente a sulfatos
CP III-32	III – alto forno (com adição de 35 a 70% de escória)
CP II-E-40	40 - Classe de resistência: 40 MPa
CP III-40	

Odler [3] define a hidratação química como – “uma reação de um composto anidro com água, produzindo um hidrato”. A hidratação do cimento Portland (C.P.) é espontânea à temperatura ambiente e exotérmica, e as reações de hidratação das fases principais C_3S (alita) e C_2S (belita) podem ser representadas pela reação (R-1).



Onde C-S-H representa os hidrogéis de silicato de cálcio, que são os produtos principais que continuam sofrendo transformações de acordo com o maior grau de hidratação. A fase C-S-H pode ser classificada em tobermorita $[Ca_4(Si_3O_9H)_2]Ca \cdot 8H_2O$ ou jenita $[Ca_8(Si_3O_9H)_2(OH)_8]Ca \cdot 6H_2O$. Vale lembrar que as propriedades físico-químicas dos hidratos são distintas e dependem fortemente das fases originais presentes no cimento. Além dos compostos presentes no clínquer e da gipsita usada como retardante, outros produtos podem ser agregados em grandes quantidades, tais como a escória de alto forno (cimento de alto forno), para substituir componente do clínquer ou cinzas volantes e outros produtos pozzolânicos que podem modificar a taxa de hidratação e propriedades da pasta do cimento.

II.1.1 – Períodos da Hidratação

A hidratação do cimento ocorre basicamente em quatro períodos: pré-indução; indução; aceleração; pós-aceleração. Algumas das fases presentes no cimento são mais ativas no início, enquanto outras são mais ativas nas seguintes.

Tabela II.2 – Períodos durante a hidratação [2]

Período	Duração
Pré-indução	Primeiros minutos
Indução (Dormente)	Primeiras horas
Aceleração	3 - 12 horas
Pós-aceleração	das 12 horas em diante

O período de pré-indução acontece quando, nos primeiros 15-20 minutos, o C_3S entra em contato com água e começa a reagir. No período de indução, a taxa de reação do C_3S diminui e, após algumas horas, na presença do sulfato hidratado de cálcio, o aluminato tricálcio reage, formando a etringita ($6CaO.Al_2O_3.3SO_4.32H_2O$). No período de aceleração, a hidratação do C_3S gera a formação de $Ca(OH)_2$ e tobermorita ($3CaO.2SiO_2.xH_2O$). O quarto período, chamado de pós-aceleração é caracterizado pela diminuição da taxa de reação e a contínua formação dos produtos da hidratação. Após este estágio, há somente a lenta formação de produtos através de reações controladas de difusão [3].

As figuras II.1 e II.2 ilustram a cinética de hidratação, consumo das fases do clínquer, e os produtos formados, respectivamente.

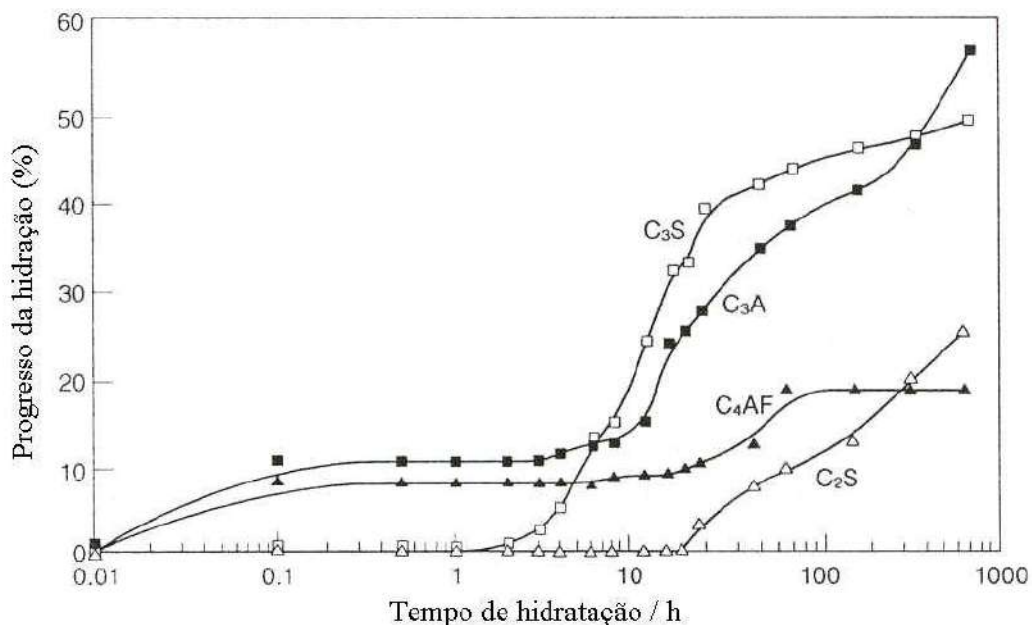


Figura II.1 – Cinética de hidratação do cimento Portland (temp. ambiente) consumo das fases presentes, adaptado de [3].

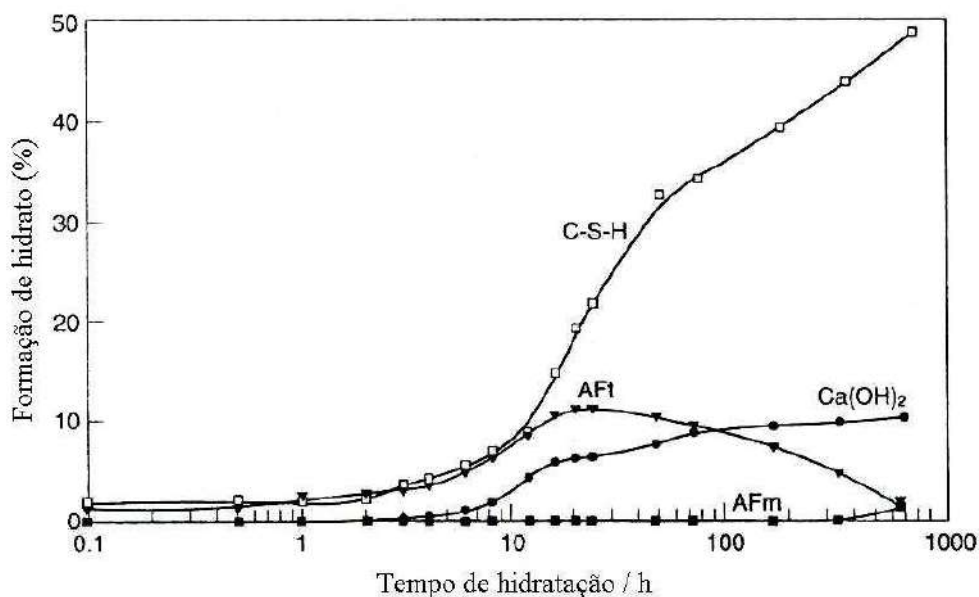


Figura II.2 – Cinética de hidratação do cimento Portland (temp. ambiente) formação dos produtos da hidratação, adaptado de [3].

II.2 – Rejeitos

Em qualquer atividade, principalmente na engenharia química, sempre haverá a produção de rejeito (lixo). Os rejeitos são variados e são classificados quanto à sua origem para facilitar as ações de coleta, reaproveitamento, beneficiamento e destino final. Os rejeitos são classificados como urbano, domiciliar, comercial, público, industrial, de serviço de saúde, atômico, espacial, e radioativo [4].

Os lixos das unidades industriais são tóxicos na maioria dos processos. Entretanto, na maioria dos casos os rejeitos são reaproveitados e servem de matérias primas para outras unidades industriais. Por exemplo, as escórias das usinas siderúrgicas são totalmente reaproveitadas pela indústria do cimento na fabricação de um “cimento ecológico”. Uma tonelada de ferro gera 300 Kg de escória e estima-se seu uso na ordem de alguns milhões de toneladas por ano [5], além disso, favorece a economia de matéria prima e energia [6]. Em outros casos, não havendo viabilidade econômica ou projetos

específicos, os rejeitos são estocados sem nenhum tratamento em lagoas artificiais ou em diques e também dispostos em áreas abertas formando morros artificiais que estão, na maioria, próximos dos rios, das lagoas e das praias.

O Brasil é um dos maiores produtores de gado do mundo, no presente momento, e esta atividade econômica gera muitos dividendos tanto para os criadores quanto para as indústrias de beneficiamento. Dentre tantas indústrias que surgiram em função da criação do rebanho bovino, uma se destaca após a morte do animal como a indústria do curtume.

O curtimento tem por objetivo deixar a camada exterior limpa sem a presença de pêlos e no interior tratá-la para evitar o apodrecimento na presença da umidade do ar. Shreve e Brink Jr. [7] mencionam que a arte de converter peles de animais em couro é umas das atividades conhecidas antes ou mesmo desde os primórdios do Egito antigo. A indústria do couro tem sua matéria prima originada na pele de animais que é curtida. Os procedimentos iniciais após a limpeza eram exposição ao ar e ao sol. A técnica se aperfeiçoou com adições de óleos e acidentalmente se constatou também que soluções contendo folhas, ramos e cascas de árvores curtiavam as peles. De acordo com o tipo de material usado, o curtimento pode ser mineral, vegetal, a óleo, ou combinado. O curtimento mineral especificamente ao cromo promoveu grande avanço, beneficiando a indústria de couros para sapatos. A grande vantagem é economia de tempo não excedendo três semanas. O processo vegetal leva de dois a quatro meses e é melhor para couros pesados utilizados em solados e correias. O método ao óleo usado desde a antiguidade tem a camurça como um dos produtos principais. A tabela II.3 mostra comparativamente as propriedades de peles curtidas e cruas.

Tabela II.3 – Comparação entre propriedades de couros crus e curtidos, Shreve e Brink Jr. [7]

	Couro cru	Couro Curtido
Flexibilidade	Perde logo a flexibilidade e torna-se duro e quebradiço	Mantém a flexibilidade
Permanência	Apodrece muito rapidamente	Extremamente durável não é atacado por bactérias
Resistência à água	Absorve água e é facilmente permeado pela água	Possui grande resistência à água
Ação de água fervente	Converte-se em gelatina por hidrólise	Atacado com grande dificuldade
Resistência mecânica	Boa	Boa

A indústria do couro no Brasil, especificamente em Franca, São Paulo, utiliza mais o processo de curtimento com sulfato básico de cromo $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$ como reagente. O cromo promove o curtimento quando se coordena aos grupos carboxila da proteína.

Segundo Pinto et al. [8], o resíduo sólido obtido após a estação de tratamento é rico em cromo e de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR-10005 (2004) é classificado como perigoso e é imprescindível tratamento prévio antes do descarte. A figura II.3 mostra sob a forma de diagrama de blocos um dentre vários processos de curtimento do couro.

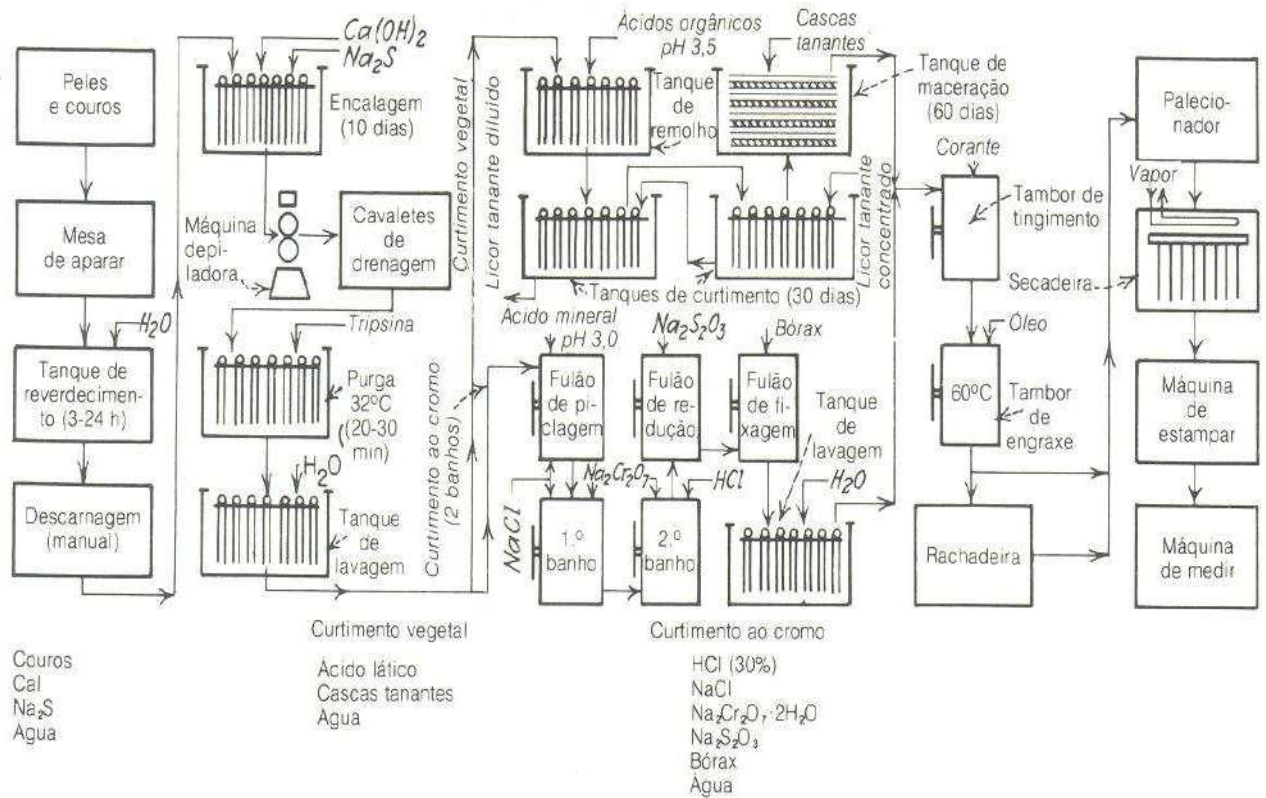


Figura II.3 – Processo de curtimento de couro adaptado de [7].

II.2.1 - Cromo

O cromo (Cr) é encontrado na natureza mais sob a forma combinada no minério cromita, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, também nos solos, nos animais, nas plantas e até em névoas vulcânicas. No ar atmosférico a concentração fica próximo de $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, em água não contaminada está próximo de $1,0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e em água potável o nível permitido é de $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (50 ppb) [9]. Em países como Austrália e os EUA adotam limites máximos de cromo em água doce de $0,01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente [10].

O cromo ocorre nos estados de oxidação 0, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+. A espécie Cr^{2+} facilmente se oxida na atmosfera ambiente a Cr^{3+} . Cromo(III) e cromo(VI) são as formas mais estáveis, porém se as condições forem favoráveis, por exemplo, no meio

clorado e o pH estiver entre 5,5 a 6,0, nada impede que o Cr^{3+} se oxide a Cr^{6+} . No mar, a forma mais estável é o Cr^{6+} . Em meio alcalino o cromo (III) estará sob a forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e $\text{Cr}(\text{OH})_4^{1-}$. Em pH ácido será CrO_4^{2-} e $\text{Cr}(\text{OH})^{1+}$ [9].

O cromo é um micronutriente tanto nos vegetais quanto nos humanos e animais. Castilhos et al. [11] mencionam que o Cr^{3+} é considerado estável pela sua baixa mobilidade na membrana celular que contribui na redução de sua toxicidade. A concentração varia de 0,02 a 1 ppm nos tecidos vegetais. Uma das funções conhecidas do cromo no organismo está relacionada ao metabolismo da glicose, potencializando a ação da insulina na regularização do excesso de glicose no sangue, e também nos carboidratos, lipídeos e proteínas [12]. A carência de cromo mostra-se mais presente no estresse, seja de doenças e/ou gestações, em excesso de exercícios físicos, infecções, obesidade, teor elevado de açúcares; também afeta na diminuição da longevidade e da fertilidade. Outras possíveis causas da perda de cromo são a presença de minerais interferentes como ferro e zinco; baixo nível de aminoácidos; e ácido ascórbico. O cromo na forma orgânica é utilizado em formulações de suplemento alimentar e é mais efetivo que a forma inorgânica, onde a sua taxa de absorção fica em torno de 10 – 15% e 1 – 3% do total ingerido, respectivamente [12].

A espécie de cromo (VI) é altamente tóxica, pode ser considerado carcinogênico e quando inalado afeta os pulmões, e causa outros tipos de doenças [9, 10, 13]. Os laboratórios de química têm o costume de se utilizar solução sulfocrômica para limpeza de vidrarias; esta solução contém o cromo no estado 6+, tornando-se perigosa para o manipulador. No mar cromo (VI) resiste à degradação e é acumulado em peixes e ocasionalmente pode ser ingerido pelo homem [10].

Portanto, o cromo é um elemento importante em diferentes áreas, como por exemplo, a área industrial. Porém o mesmo requer cuidados no seu manuseio ou na sua

disposição a fim de que sejam evitadas contaminações ao meio ambiente e, principalmente, a qualquer ser vivo.

Imobilizá-lo por solidificação em cimento pode promover sua estabilização pela formação de hidróxido de cromo com sensível redução de sua solubilidade e conseqüentemente de sua toxidez.

II.3 – Estabilização e Solidificação

II.3.1 – Introdução

A necessidade de se buscar soluções para problemas de poluição ambiental foi determinante para o início do desenvolvimento de uma nova abordagem no tratamento de poluentes, que ainda está sendo aperfeiçoada por inúmeros pesquisadores. Existem várias maneiras de tratar rejeitos, mas é importante que o método escolhido seja eficiente, duradouro e resistente a todas as ações do meio ambiente.

Entre as técnicas existentes, são objetos de estudo a solidificação e estabilização. Ambas priorizam principalmente a imobilização e neutralização dos agentes tóxicos, radioativos e outros, e a rigidez da matriz utilizada, de forma a diminuir a mobilidade dos contaminantes no meio ambiente.

Michael e Buckingham [14] fizeram levantamento bibliográfico detalhado e completo sobre essas técnicas, abordando os fundamentos teóricos envolvidos, exemplos práticos, assim como o desenvolvimento da tecnologia. As técnicas priorizam o tratamento de rejeitos industriais, tratamento prévio dos rejeitos antes de serem lançados e/ou dispostos nos aterros, e também no tratamento e recuperação de solos contaminados.

II.3.2 – Estabilização

É o processo no qual onde as fases ativas tóxicas dos rejeitos, têm o grau de toxidez reduzidos para formas mais brandas, através da incorporação de agentes químicos (aditivos) na sua composição, ou são eliminadas. Estes agentes facilitam o manuseio e também promovem as transformações nas características físicas do rejeito; diminuição da área superficial através do qual possa ocorrer transferência ou perda de contaminantes; redução da solubilidade de algum poluente contido no rejeito. A estabilização favorece as transformações dos rejeitos; com estes, podendo ser destruídos (como exemplo, na descloração de hidrocarbonetos) ou também volatilizados. Em geral, os contaminantes inorgânicos contendo Cd, Pb, etc, encontram-se em na forma de sais ou óxidos. A sua transformação em hidróxidos em meio alcalino, os torna menos solúveis, promovendo sua estabilização. A tabela II.4 mostra alguns casos usados industrialmente.

II.3.3 – Solidificação

A solidificação também necessita de um ou mais aditivos para promover a solidificação da mistura deixando o rejeito imobilizado e, de forma significativa, melhora suas propriedades como a compressibilidade e a permeabilidade do rejeito.

Cuidados especiais devem ser tomados na escolha dos tipos de agentes na estabilização, pois os mesmos devem interagir quimicamente com os elementos e/ou substâncias tóxicas contidos nos rejeitos líquidos. O critério mais importante para validar agentes estabilizantes e solidificantes é a aprovação dos mesmos via testes de lixiviação, seguindo os critérios de algumas normas como a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou “Americam Society for Testing and Materials” (ASTM).

Tabela II.4 – Resumo do emprego da técnica de estabilização para alguns contaminantes [14]

Contaminante	Forma Física	Ligante	Ligante Adicionado (%)	Tratamento
Zn, Cr, Cd, Ni	Sólido/solos	Cimento Portland (C.P.)	20	Batelada/ “ <i>In situ</i> ”
Cu, Cr, Ni	Lamas	C.P.	20	“ <i>In situ</i> ”
Pb/2-100 ppm	Sólido/solos	C.P./ ingrediente exclusivo (I.ex.)	Cimento (15-20) I. ex. (5)	“ <i>In situ</i> ”
Ph, Cd	Aterro seco	C.P.e Silicatos	Variado, Cimento (7-15)	Planta batelada de concreto
Óleo/Lamas de óleo	Lamas / variável	C.P./ ingrediente exclusivo	Variado, 50+	Planta batelada de concreto
Cloreto de vinila Dicloreto de etileno	Lamas / variável	C.P./ ingrediente exclusivo	Variado, 25+	“ <i>In situ</i> ”
Lamas de óleo, Pb, Cr, As	Lamas / variável	Poeira de forno (com alto teor de CaO)	Variado, 15-30	“ <i>In situ</i> ”
Pesticidas e orgânicos (resinas, etc.) até 45% de orgânicos	Lamas / variável	C.P.e poeira de forno, ingrediente exclusivo	Variado, cimento - 15	“ <i>In situ</i> ”
Óleo/ sólidos Cd, Cr, Pb	Lamas	ingrediente exclusivo	exclusivo	Fluxo contínuo
Óleo - saturado Pb – 1000ppm As – 1-200ppm	Solos	Pozolânico e ingrediente exclusivo	~ 30	Alimentação contínua (misturador de exclusivo desenho)
Rejeito ácido Dioxina	Lamas viscosas	CaO e poeira de forno	~15 ~5 poeira de forno	“ <i>In situ</i> ”
Metais combinados, S, Lamas de óleo	Lamas (lamas de óleos sintético)	C.P. e ingrediente exclusivo	50 cimento ~4 exclusivo	Fluxo Contínuo
Al – 9500 ppm Ni – 750 ppm Cr – 200	Lamas	CaO	10 - 25	“ <i>In situ</i> ”

II.3.4 – Testes de lixiviação

Teste de Lixiviação é o procedimento onde corpos solidificados e/ou estabilizados são submetidos à ação de agentes agressivos com intuito de simular os meios onde eles estariam expostos e também em acelerar transferências das possíveis substâncias tóxicas neles contidos para a solução. Água, soluções salinas, soluções ácidas e outras são tipos de agentes adotados nos testes de lixiviação. O limite permitido na concentração de cromo nos testes de lixiviação tem que ser menor de 5 ppm de acordo com as normas brasileiras e internacionais [15].

II.3.5 – Mecanismos

É fundamental entender os fundamentos físicos e químicos dos mecanismos que regem o processo de estabilização e solidificação. A seguir, são mencionados os processos envolvidos em tal tecnologia de processamento de rejeitos [16].

II.3.5.1 – Macroencapsulação

A macroencapsulação é o mecanismo que aprisiona fisicamente numa matriz estrutural (porosa) os poluentes perigosos. Mesmo estando aprisionados, eles estão livres para migrarem para fora do sistema, caso ocorra alguma degradação física no material. Como ocorre na natureza, por exemplo, nas encostas de cadeias rochosas que sofrem diariamente com a ação do clima e do tempo. Havendo pequenas fissuras ou frestas na rocha, a água penetra e inicia ações em séries interligadas como a formação de gelo, degelo, e evaporação. Com ciclos repetidos o material fica mais propenso à fadiga até a sua quebra e isto acelera o aumento de sua área específica. O avanço da

pesquisa nesta área concentra-se na busca das condições ideais de mistura e o agente de encapsulamento.

II.3.5.2 – Microencapsulação

A microencapsulação segue o mesmo princípio do método anterior. Entretanto, a ênfase é promovê-la ao nível microscópico. Supõe-se que a degradação do material estabilizado neste nível, ainda assim, continuaria mantido encapsulado no meio.

II.3.5.3 – Absorção

A absorção é, justamente, o processo físico pelo qual um material poroso (absorvente), o mais apropriado, tem por finalidade incorporar um outro material em seus poros. O processo se assemelha como se fosse uma esponja saturada de água. Faz-se uso do absorvente, inicialmente, para melhorar a “trabalhabilidade” ou manuseio do rejeito na remoção daquela água livre indesejável, contida no rejeito, e ainda facilitar a sua solidificação. Os materiais mais utilizados são areia, cinza volante (“fly ash”), poeira de forno de cimento, serragem, feno e palha.

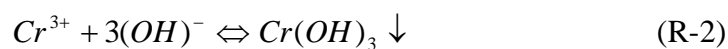
II.3.5.4 – Adsorção

O processo da adsorção pode ser considerado como importante, podendo deixar os outros acima como coadjuvantes. Além de promover a sorção sobre a área exposta das partículas do agente de adsorção, os fenômenos de superfície estão presentes na matriz favorecendo uma interação maior das fases ativas do rejeito com o estabilizante.

O rejeito estabilizado por quimissorção tem sua ligação com a matriz mais forte, do que nos casos de adsorção física.

II.3.5.5 – Precipitação

Este processo pode ser mais eficaz para certos tipos de fases tóxicas dos rejeitos industriais, quando os mesmos não tiverem interações químicas com as superfícies da matriz solidificante. Os precipitados são formados através da adição de ligantes, tais como: hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos e silicatos. Os elementos inorgânicos metálicos pesados são os mais apropriados, como o cromo (III), estando exemplificada sua precipitação na reação R-2. Cuidados devem ser tomados para garantir meio básico, pois um pH ácido pode reverter a reação .



II.3.5.6 – Destoxificação (“Detoxification”)

É o processo que torna um elemento tóxico ativo num estado menos tóxico. Seria por exemplo o caso da ação de um agente redutor, que tornaria o cromo 6+ em cromo 3+ , menos tóxico.

II.3.6 – Aplicações

Aterros, sítios de remediação e solidificação de rejeitos industriais são os meios na aplicação da técnica de estabilização [16].

II.3.6.1 – Aterros

Os inconvenientes dos despejos de rejeitos, sem tratamento prévio nos aterros, são os lançamentos de chorume, líquidos absorvidos nas misturas de lixo urbano com formação de grandes volumes desprendimento de rejeito adensado. Isto não ocorreria se agentes estabilizantes com propriedades necessárias fossem escolhidos para promover ligações químicas e físicas para inibir a fase líquida.

II.3.6.2 – Sítios de remediação

Independente do tipo de rejeito a ser tratado, orgânico ou inorgânico, buscam-se objetivamente: melhorar o manuseio e as características físicas do rejeito; diminuir a taxa de migração dos contaminantes pela diminuição da área específica evitando, assim a transferência de poluentes que possam ocorrer; limitar a solubilidade dos poluentes; reduzir a toxidez dos contaminates. Adotar sítios de remediação no tratamento dos rejeitos é vantajoso, pois evita gastos nas diversas etapas do processo como transporte, aterros, combustível para a incineração e outros. A vantagem é ecológica, que permitirá a redução da volatilização dos compostos orgânicos para a atmosfera.

II.3.6.3 – Solidificação de rejeitos industriais

A solidificação de rejeitos industriais possibilita o favorecimento da preservação da integridade física do material. Os poluentes fixados na matriz imobilizante que os envolvem têm redução de sua área específica e conseqüentemente maior resistência de migração ou ação do poluente para o exterior do agente encapsulante.

Capítulo III – Materiais e Métodos

III.1 – Materiais

O cimento de alto forno utilizado neste trabalho foi produzido pela Companhia Lafarge do Brasil, tipo CP III F-32, cujos componentes principais são: clínquer Portland, gesso, escória de alto forno e calcário [1], e foi denominado “**AF**”.

Os aditivos de solidificação utilizados foram: bentonita de Wyoming (sódica) (denominda “**B**”) originária da Sigma Chemical Corporation, Saint Louis, MO, USA, e metacaulinita comercial (denominada “**MK**”) produzida pela empresa Metacaulim do Brasil.

O rejeito de curtume estudado, denominado “**R**”, tem origem na estação de tratamento de rejeitos de curtumes localizada em Franca, SP, Brasil.

III.2 – Métodos

III.2.1 – Preparação das Amostras

A relação mássica água/cimento foi de 0,5. As pastas para os ensaios da termogravimetria foram preparadas em saquinhos plásticos, onde a mistura AF e/ou R e/ou aditivos eram adicionados em sacos plásticos já contendo água. Era promovida homogeneização manual e vedava-se a seguir.

A composição de rejeito em todas as amostras foi fixada em 15%, por questões de trabalhabilidade da pasta. A tabela III.1 mostra as formulações estudadas, tomando-se como base, 100g de cimento AF .

III.2.2 – Análises Térmicas

Durante as duas últimas décadas a utilização de análise térmica tem encontrado diversas aplicações na indústria do cimento e tem fornecido um melhor entendimento para as situações práticas. A sensibilidade da análise térmica em detectar pequenas transformações químicas e obter informações das fases e dos produtos da hidratação é maior comparando-se com outras técnicas analíticas como difração de raio-X. Desde então, a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA) têm sido utilizadas [17, 18, 19] .

III.2.2.1 – Análises Termogravimétrica (TG) e Térmica Diferencial (DTA)

O equipamento utilizado para as análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (DTA) convencionais foi o modelo TAS 100, fabricado pela Rigaku, com acessório TG 8110 próprio para a termogravimetria. O suporte utilizado permitiu que as análises de TG e DTA fossem simultâneas. A atmosfera utilizada foi uma mistura oxidante (87% nitrogênio e 13% de oxigênio) com vazão total de $61 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, desde temperaturas ambientes até 1273 K. Os tempos tomados das amostras hidratadas para os ensaios foram de 1, 4 ou 5 horas, 24 horas, 7 e 28 dias. Condições específicas operacionais estão descritas com os resultados e discussão. Utilizaram-se as mesmas composições da tabela III.1 para preparação das pastas conforme item III.2.1, porém com misturas feitas em base a 10g de cimento.

Tabela III.1 – Composição mássica das formulações estudadas neste trabalho.

	Amostras	Componentes					
		AF	R	H	B	MK	
	Massa (g)	100	15	50	5	5	10
1	AF	X		X			
2	15RAF	X	X	X			
3	15RAF5B	X	X	X	X		
4	15RAF5MK	X	X	X		X	
5	15RAF10MK	X	X	X			X
6	15RAF5B5MK	X	X	X	X	X	

OBS.– AF- cimento de alto forno; R– rejeito de curtume; H-água desmineralizada;
B- Bentonita de Wyoming; MK – metacaulinita.

O cálculo adotado para quantificar os teores das águas livre e combinada, assim como de alguns compostos presentes nas pastas analisadas, foi feito conforme as equações III.1 a III.4 e o procedimento subsequente é detalhado a seguir. Vale ressaltar que a base comum de cálculo inicialmente adotada foi a massa de óxidos formados do cimento de alto forno (AF), ao final de cada análise termogravimétrica.

$$T_{\text{Águalivre}} = M_{\text{Águalivre}} / M_{\text{óxidos_AF_1000}^\circ\text{C}} * 100 \quad (\text{III.1})$$

$$T_{\text{Água_combinada}} = M_{\text{Água_combinada}} / M_{\text{óxidos_AF_1000}^\circ\text{C}} * 100 \quad (\text{III.2})$$

$$T_{\text{Ca(OH)}_2} = M_{\text{Ca(OH)}_2} / M_{\text{óxidos_AF_1000}^\circ\text{C}} * 100 \quad (\text{III.3})$$

$$T_{\text{CaCO}_3} = M_{\text{carbonatos}} / M_{\text{óxidos_AF_1000}^\circ\text{C}} * 100 \quad (\text{III.4})$$

onde:

- $T_{\text{águalivre}}$ = percentual de água livre em base aos óxidos de AF a 1000°C;

- $M_{\text{águalivre}}$ = massa de água livre perdida durante a secagem a 23°C, feita no equipamento de análises térmicas antes da etapa de aquecimento até 1000°C;

- $M_{\text{óxido_AF_1000}^\circ\text{C}}$ = massa de óxido residual de AF a 1000°C ;

- $T_{\text{água combinada}}$ = percentual de água combinada perdida até 200°C em base aos óxidos de AF a 1000°C;

- $M_{\text{águacombinada}}$ = massa de água combinada (entre a temperatura ambiente e 200°C, correspondente à água de desidratação das principais fases hidratadas presentes nas pastas e argamassas: tobermorita e etringuita);

- $T_{Ca(OH)_2}$ = percentual de hidróxido de cálcio em base aos óxidos de AF a 1000°C;

- $M_{Ca(OH)_2}$ = massa de hidróxido de cálcio, cuja decomposição ocorre entre 390-480°C;

- T_{CaCO_3} = percentual de carbonato de cálcio presente em base aos óxidos de AF a 1000°C;

- $M_{\text{carbonato}}$ = massa de carbonato de cálcio presente, cuja decomposição ocorre entre 550-800°C;

Dividindo-se o numerador e denominador das diversas expressões III.1 a III.4 pela massa inicial de cada amostra (M_i), estas passam a representar, em base a M_i , respectivamente, razões entre o teor de cada parâmetro j desejado (T_{j, M_i}) e o teor de óxidos de AF a 1000°C ($T_{\text{ox AF 1000 C}, M_i}$).

Ou seja:

$$T_{j, \text{ox AF 1000 C}} = 100 \cdot T_{j, M_i} / T_{\text{ox AF 1000 C}, M_i} \quad (\text{III.5})$$

Sendo

$$T_{\text{ox AF 1000 C}, M_i} = (f_{\text{ox AF 1000 C}}) \cdot T_{\text{res ox 1000 C}, M_i} \quad (\text{III.6})$$

onde

$f_{\text{ox AF 1000 C}}$ = fração de óxidos de AF no resíduo de óxidos da amostra;
 $T_{\text{res ox 1000 C}, M_i}$ = Teor do resíduo com todos os óxidos a 1000°C em base a M_i

Os valores de T_{j, M_i} e de $T_{\text{res ox 1000 C}, M_i}$ são diretamente obtidos dos dados das curvas TG de cada amostra. A determinação da fração de óxidos de cimento nas cinzas de cada formulação ($f_{\text{ox AF 1000}}$), será exemplificada para o caso 15RAF, que contém 100 partes de AF e 15 de rejeito.

Pelos dados da Tabela III.2, que apresenta os resultados obtidos por termogravimetria dos percentuais de cinzas (óxidos totais) a 1000°C de cada componente utilizado, sabe-se que cada 100g de AF geram um resíduo de 97,1g e 100g

de rejeito, geram 59,17g. As cinzas de 15RAF são a soma das cinzas resultantes de cada componente adicionado, a saber: a parcela de 100g de AF multiplicada por 0,971 mais o produto de 15g de rejeito por 0,5917. A soma das parcelas resulta em 105,98g de resíduo. Logo, os óxidos de AF a 1000°C representam 91,62% do total de cinzas nesta formulação exemplo, ou seja, $(f_{ox\ AF\ 1000})$ de 15RAF = 0,9162.

Pela Tabela III.2, a massa de óxidos de AF em cada resíduo a 1000°C, representa 97,1% da massa inicial de AF em cada amostra. Logo, o teor de cada parâmetro desejado, em base à massa inicial de AF em cada amostra ($T_{j, MiAF}$), foi obtido por :

$$T_{j, MiAF} = 0,971 \cdot T_{j, ox\ AF\ 1000\ C} \quad (III.7)$$

Tabela III.2 – Resultados obtidos por termogravimetria dos percentuais de cinzas a 1000°C de cada componente

Componente	Cinzas % (1000°C)	Fator
Cimento AF	97,10	0,9710
Rejeito de cromo	59,17	0,5917
Metacaulinita Industrial	95,53	0,9553
Bentonita de Wyoming	86,81	0,8681

III.2.2.2 - Análises por DTA Não-Convencional (NCDTA)

Esta técnica permitiu que se fizesse o acompanhamento da análise térmica diferencial por método não convencional (NCDTA), por não estarem, a amostra a ser analisada e a referência, sujeitas a um processo externo de aquecimento dentro de um forno como em processo convencional DTA. Os efeitos térmicos que ocorrem devidos às reações de hidratação do cimento são observados pela medida da diferença entre a

temperatura da amostra (T_a) e a temperatura de amostra de referência (T_{ref}); neste caso, um corpo de cimento já hidratado por mais de um ano. A aquisição de dados em tempo real, em função do tempo de hidratação, foi feita com sistema montado com interface analógico-digital da Vernier e computador Pentium 100, utilizando termistores da Vernier, com resolução de $0,03^\circ\text{C}$.

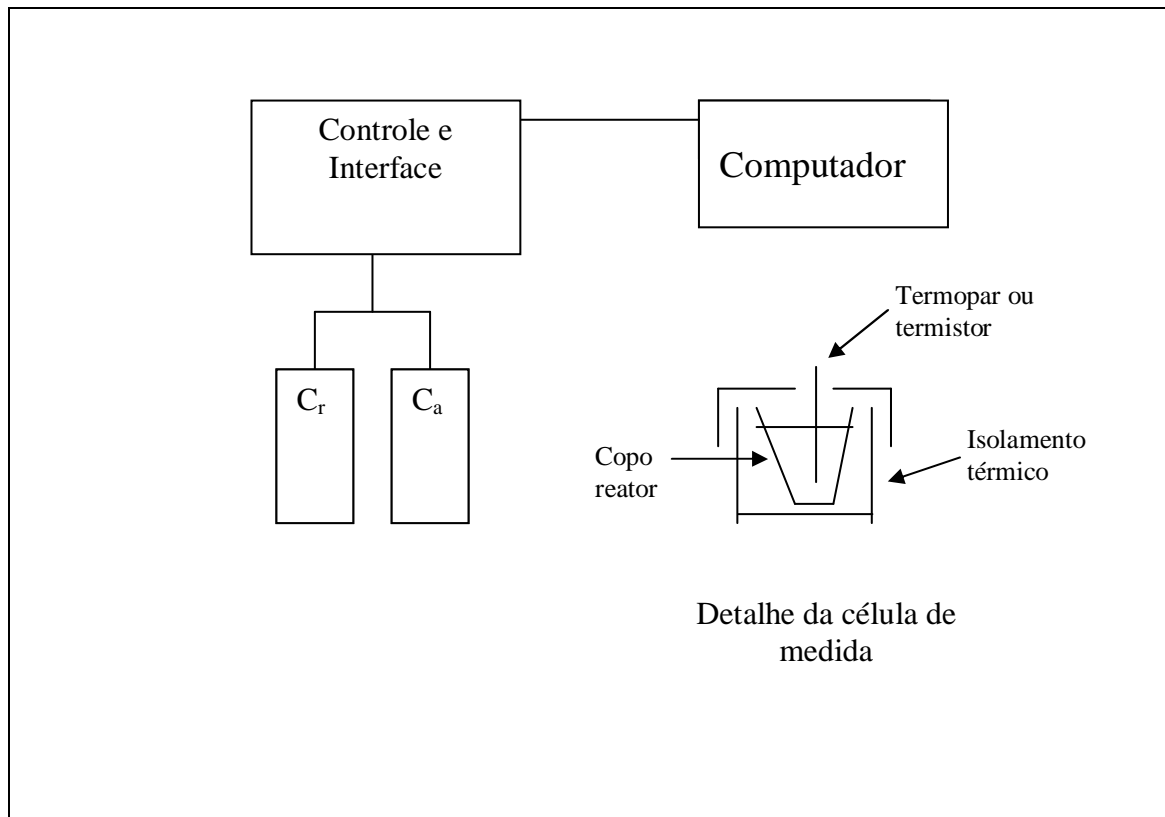


Figura III.1 – Esquema simplificado do Sistema para Análises Térmicas Diferenciais não Convencionais (NCDTA). C_r - célula da referencia; C_a- célula da amostra.

III.2.2.2.1 – Normalização de curvas NCDTA e medidas de calor específico

Em uma curva de Análise Térmica Diferencial Não Convencional (NCDTA) a ordenada em dado tempo t , representa a diferença entre as temperaturas medidas para amostra e referência $(T_a - T_{ref})_{méd}$, a qual é diretamente proporcional à taxa de calor gerada no tempo t , pelas reações de hidratação dos componentes da pasta que está sendo analisada. Cabe observar que, quanto maior for a capacidade calorífica do meio

reacional, menor será a temperatura da amostra, portanto desta diferença para uma mesma taxa de geração de calor. Por outro lado, para amostras de mesma formulação, a taxa de calor gerado é diretamente proporcional à massa de cimento presente, e conseqüentemente, quanto maior for esta, maior será a diferença medida $(T_a - T_{ref})_{med}$.

Em análises por NCDTA de amostras em processos de solidificação, pode-se assumir que a capacidade calorífica dos sistemas não varia muito, quando as composições têm componentes similares ou quando diferentes componentes apresentam calor específico similar (cp). Entretanto, em outros casos, os diferentes valores de calor específico têm que ser considerados para se ter resultados mais precisos e corretos. Portanto, tomando-se como curva NCDTA de controle, a curva obtida para o caso da pasta contendo apenas 100g de cimento AF + 50g de água (amostra AF), para poder saber se houve maior ou menor geração de calor em função do tempo e comparar efetivamente a influência dos componentes, seja pela sua diversidade, ou pelas quantidades diferentes utilizadas, a diferença de temperatura normalizada $(T_a - T_{ref})_{norm}$ foi estimada por:

$$(T_a - T_{ref})_{norm} = (T_a - T_{ref})_{med} \cdot (\sum(mi \cdot cpi)_{amostra} / \sum(mj \cdot cpj)_{controle}) \cdot (m_{cim_controle} / m_{cim_am}) \quad (III.8)$$

onde:

- $(\sum(mi \cdot cpi)_{amostra} / \sum(mj \cdot cpj)_{controle})$ = fator de correção de capacidade calorífica;

- $(m_{cim_controle} / m_{cim_am})$ = fator de correção de massa de cimento;

- $\sum(mi \cdot cpi)_{amostra}$, (i = 1 a n) = capacidade calorífica estimada dos n componentes da amostra;

- $\sum(mj \cdot cpj)_{controle}$ (j = 1 a 2) = capacidade calorífica estimada dos componentes (cimento e água) da pasta de controle;

- m_{cim_am} = massa de cimento da amostra;

- $m_{cim_controle}$ = massa de cimento da amostra de controle.

Para estimativas das capacidades caloríficas acima foram consideradas as massas de cada componente inicial e seus respectivos calores específicos (c_p), foram calculados à temperatura em que se encontrava a pasta no tempo t , conforme medidas de c_p destes componentes feitas e obtidas diretamente por software, em calorímetro exploratório diferencial modulado (MDSC), em equipamento da TA Instruments, Modelo 2960 para a faixa de 10 a 50°C, após calibração com amostra de safira padrão. Para a água admitiu-se $c_p = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{°C}^{-1}$.

III.2.3 – Espectrofotometria UV-VIS-NIR

Esta técnica de análise permitiu a quantificação dos teores de cromo nos extratos de lixiviação. O equipamento utilizado foi da Varian, modelo Cary 5. A faixa de varredura compreendeu de 190 a 1500 nm. Procedimentos de calibração estão detalhados com os resultados.

III.2.4 – Ensaios de Lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram realizados utilizando a norma NBR 10005 (2004) [15], em substituição à NBR 10004 (2000) [20]. A grande vantagem da NBR 10005 (2004) está na praticidade do teste, que durante todo o ensaio a solução escolhida não sofre nenhum tipo de correção do seu pH, volume e interferência humana. Outra característica é a obrigatoriedade do tipo de aparelhagem utilizada, um agitador rotatório de frasco, que garante para todas as partículas da amostra um contato eficiente com o líquido extrator. A Figura III.2 ilustra esquematicamente a aparelhagem indicada segundo norma NBR10005, e a Figura III.3 apresenta foto do protótipo da aparelhagem

projetada e montada pelo Dr. Ricardo Silva Aderne do NUCAT/UFRJ. A velocidade de rotação proporcionada pelo motor utilizado foi de 30 ± 2 rpm.

Inicialmente, as amostras solidificadas foram quebradas manualmente e as partículas passantes em peneira de abertura de 9,5 mm foram recolhidas. A NBR 10005 apresenta duas soluções de 1 L de extração que são escolhidas de acordo com o tipo de resposta obtida para cada amostra: a primeira composta de 5,7 mL de ácido acético glacial mais água deionizada (pH ~2,88); e a segunda 5,7 mL mais 64,3 mL NaOH 1,0 N mais água deionizada (pH ~4,93).

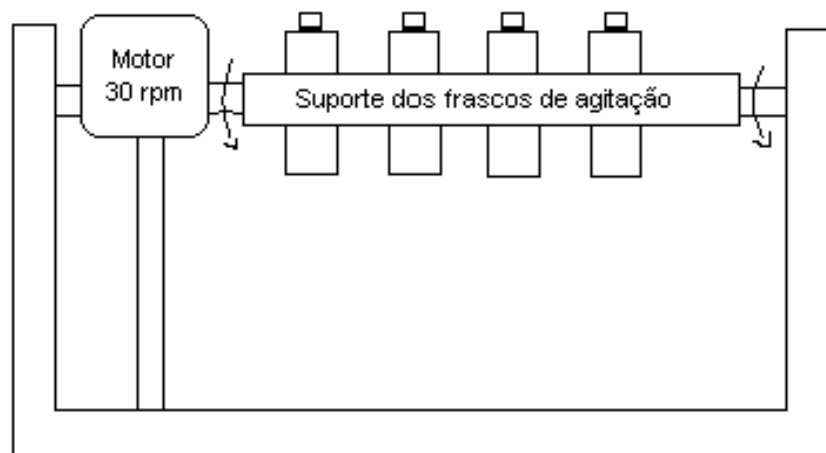


Figura III.2 – Desenho esquemático da unidade para ensaios de lixiviação segundo norma ABNT 10005/2004 (adaptado de [17]).



Figura III.3 – Vista de protótipo utilizado nos ensaios de lixiviação.

A solução de extração escolhida seguiu o seguinte procedimento: cinco gramas de partículas passando no diâmetro de peneira (#) 9,5 mm, foram postas num béquer mais 96,5 mL de água deionizada tampada com vidro de relógio e agitado (agitador magnético) vigorosamente por 5 min. O pH foi maior que 5,0; logo de acordo com a norma ABNT 10005/2004, 3,5 mL de HCl 1N foram adicionados. Homogeneizou-se a solução e tornou-se a aquecer a 50°C por 10 min. Mediu-se o pH a frio; como foi menor que 5,0, a solução escolhida seria a segunda. O objetivo do teste de lixiviação foi simular um ataque químico em meio ácido do material estudado reproduzindo em grande parte as condições ambientais. A solução mais indicada no teste preliminar foi a de ácido acético + NaOH (pH ~4,93); mas, a escolhida para os ensaios foi com o ácido acético (pH~2,88), porque com este pH mais baixo, os ensaios seriam classificados como mais drásticos e os resultados obtidos, mais consistentes.

O protótipo de agitação rotatório utiliza motor de passo de uma impressora matricial com velocidade de rotação de 30 rpm, ao qual foi adaptado um circuito eletrônico para mantê-lo em operação contínua. Adaptou-se ventilador para evitar

superaquecimento. O sistema todo montado comporta seis garrafas com volume máximo de 150 mL de solução + 7,5 gramas de material por garrafa. A norma recomenda ensaios, no mínimo, de 18 horas de duração. Ao fim do ensaio foi imediatamente feita a separação do extrato líquido dos sólidos presentes, através de filtração por gravidade. Cada solução foi recolhida em frascos de vidros previamente rotulados e o pH aferido. Antes da leitura no espectrofotômetro UV-VIS-NIR a solução teve o pH ajustado para 5,0 com ácido acético.

Capítulo IV – Resultados e Discussão

IV.1 - Caracterização das Matérias-Primas

A figura IV.1 mostra as curvas TG e DTG do cimento AF quando submetido ao aquecimento. Observam-se duas etapas de perda de massa: a primeira caracterizada por uma desidratação do sulfato de cálcio di-hidratado presente; a segunda devido à decomposição dos carbonatos presentes. A partir de 700°C a curva TG começa a registrar ganho de massa, possivelmente pela oxidação dos produtos contendo ferro presentes. Também, observa-se que a linha de base da DTG eleva-se após o pico da decomposição do carbonato, típico de ganho de massa que ocorre em processos de oxidação de metais [21].

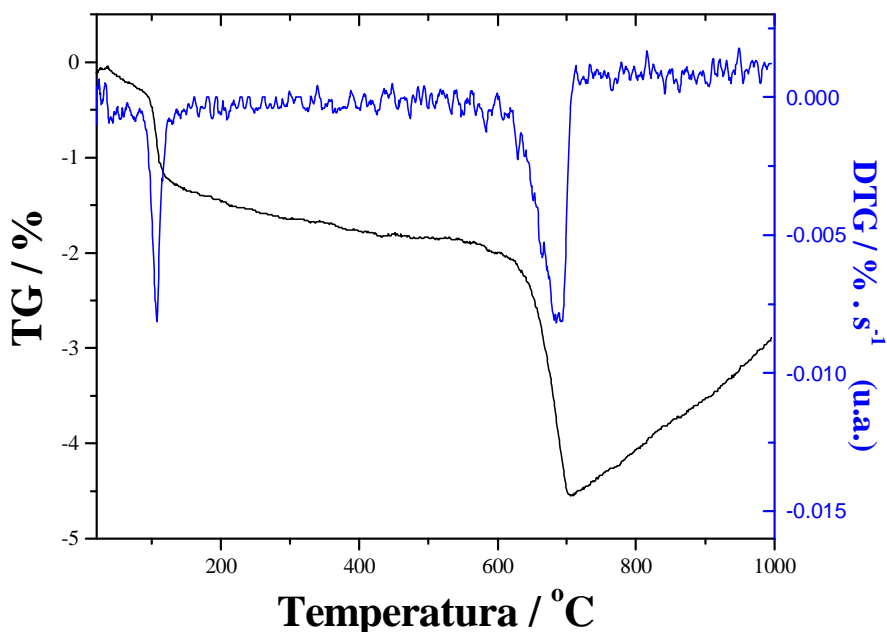


Figura IV.1 – Curvas TG e DTG do cimento de alto forno AF.

O rejeito de curtume foi avaliado pelas técnicas de análise térmica: TG/DTG e TG/DTA figuras IV.2 e IV.3, respectivamente. Os resultados de TG e DTG revelam que o rejeito perde água adsorvida antes de atingir os 100°C, cerca de 15% de sua massa inicial e mais aproximadamente 8 % de água combinada, provavelmente da estrutura do sulfato de cálcio hidratado, num pequeno intervalo de temperatura com pico intenso registrado na curva DTG, a 133° C.

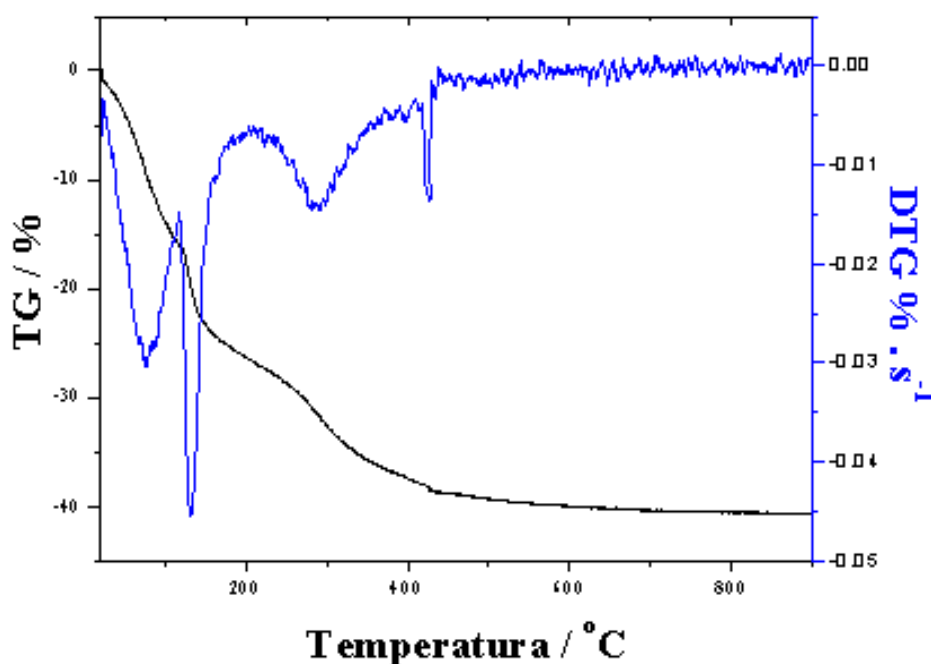


Figura IV.2 – Curvas TG e DTG do rejeito puro.

Observa-se que o material se decompõe na região de 200-400°C, devido à pirólise e queima de produtos orgânicos presentes e entre 430-440°C, uma perda pequena de massa com pico DTG agudo, característico de decomposição brusca de material organo-metálico [22].

A figura IV.3 com as análises simultâneas TG/DTA do rejeito identifica inicialmente as desidratações, endotérmicas. A queima dos orgânicos presentes é caracterizada por pico DTA exotérmico entre 200°C e 350°C. Na temperatura de 430°C,

a decomposição brusca da pequena quantidade de material na mesma faixa de temperatura que o pico DTG, resultou num pico exotérmico muito intenso na curva DTA, confirmando a hipótese de se tratar da decomposição de um organo-metálico.

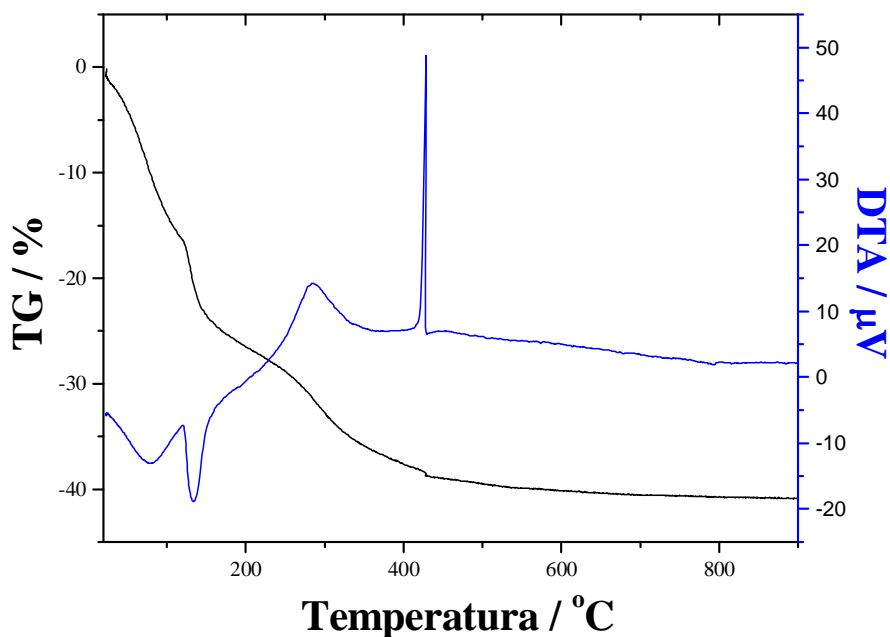


Figura IV.3 – Curvas TG e DTA do rejeito puro.

A curva TG da metacaulinita na Figura IV.4, mostra duas etapas de decomposição: a primeira de comportamento linear, suave até 500°C; e a segunda de forma mais acentuada com decaimento aparentemente exponencial. A primeira é possivelmente devida à perda de água re-adsorvida na estrutura parcialmente calcinada e a segunda, decorre da complementação da desidroxilação da matriz argilomineral ainda existente.

A figura IV.5 mostra a TG e DTG da bentonita de Wyoming com duas etapas bem distintas de decomposição: a primeira perdendo 8,59% da massa inicial de água adsorvida; a segunda 4%, correspondendo à etapa de desidroxilação.

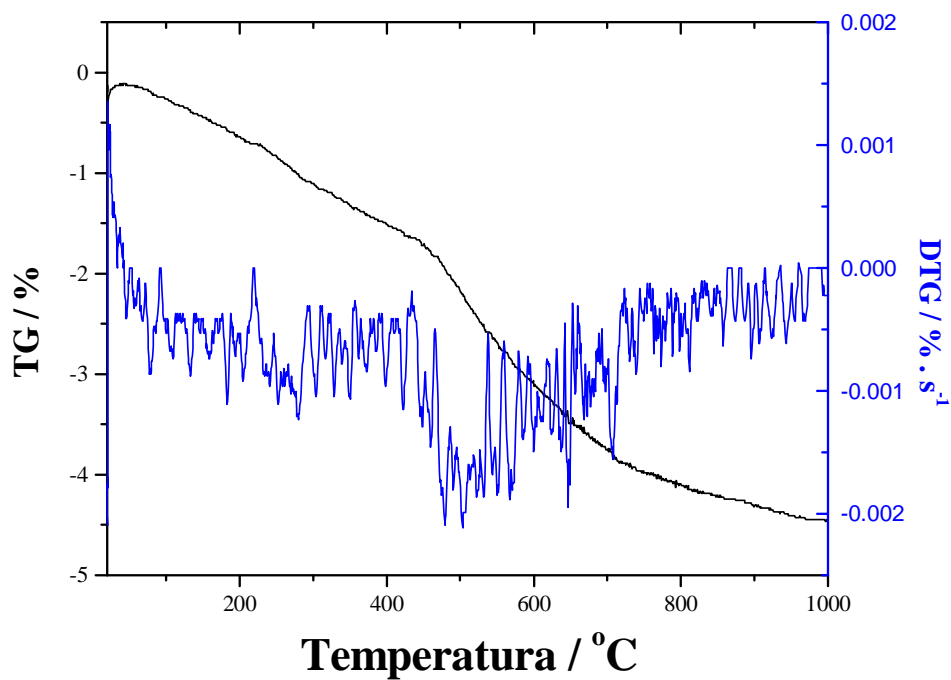


Figura IV.4 – Curvas TG e DTG da metacaulinita como aditivo.

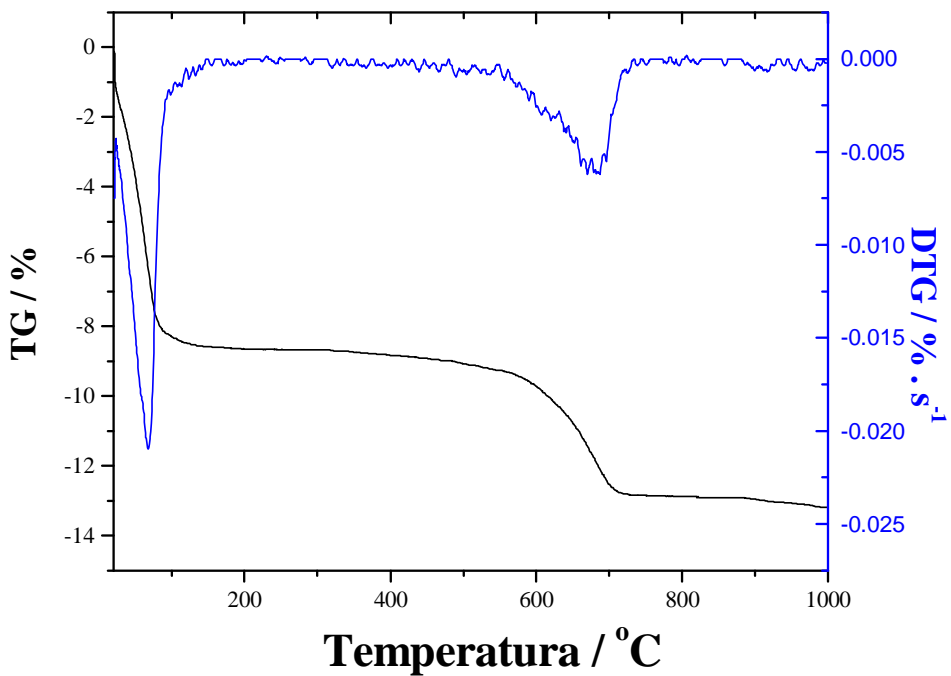


Figura IV.5 – Curvas TG e DTG da bentonita de Wyoming utilizada.

A tabela IV.2 mostra o conjunto de resultados e entre eles está o referente ao rejeito. O teor de água adsorvida é de 15,92 %, de água combinada é 10,93 %, de orgânicos voláteis é 11,50 % e de resíduo carbonáceo sólido é 0,39%. O material restante (óxidos dos elementos) após a calcinação está na faixa dos 59,17 %.

Tabela IV.2 – Teores mássicos (%) estimados de componentes das matérias primas através dos resultados por TG.

Componente	Amostras (%)			
	AF	Rejeito	Bentonita	Metacaulinita
H₂O adsorvida		15,92	8,59	1,72
H₂O combinada	1,30	10,93	4,17	2,74
CO₂ volatilizado	2,80			
Orgânicos mais voláteis		11,50		
Organo-metálicos		0,39		
Óxidos residuais	97,10	59,17	86,81	95,53

IV.2 – Análises por NCDTA

Os primeiros períodos de hidratação do cimento de alto forno (AF) nas diferentes pastas, foram avaliados através dos ensaios por NCDTA. Este método permitiu acompanhar os efeitos térmicos gerados na hidratação das pastas de cimento de alto forno puro, assim como, verificar os efeitos da bentonita de Wyoming e do rejeito, na hidratação do mesmo durante estas etapas.

As análises de 48 horas de hidratação foram realizadas utilizando-se diferentes tipos de pastas de cimento com as composições mássicas da Tabela III.1.

Na Figura IV.6 estão as curvas NCDTA obtidas. Observa-se que a metacaulinita, adicionada para melhorar a resistência mecânica final dos produtos solidificados [23, 24, 25], também acelera as reações iniciais de formação de etringuita nas primeiras horas, a exemplo da bentonita de Wyoming e do próprio rejeito de curtume. É importante observar que a técnica de análise por NCDTA dá informações importantes sobre os estágios iniciais de processos de solidificação [26] e tem sido utilizada como mais uma ferramenta aliada a outras mais convencionais de estudo de processos de hidratação de cimentos [27, 28].

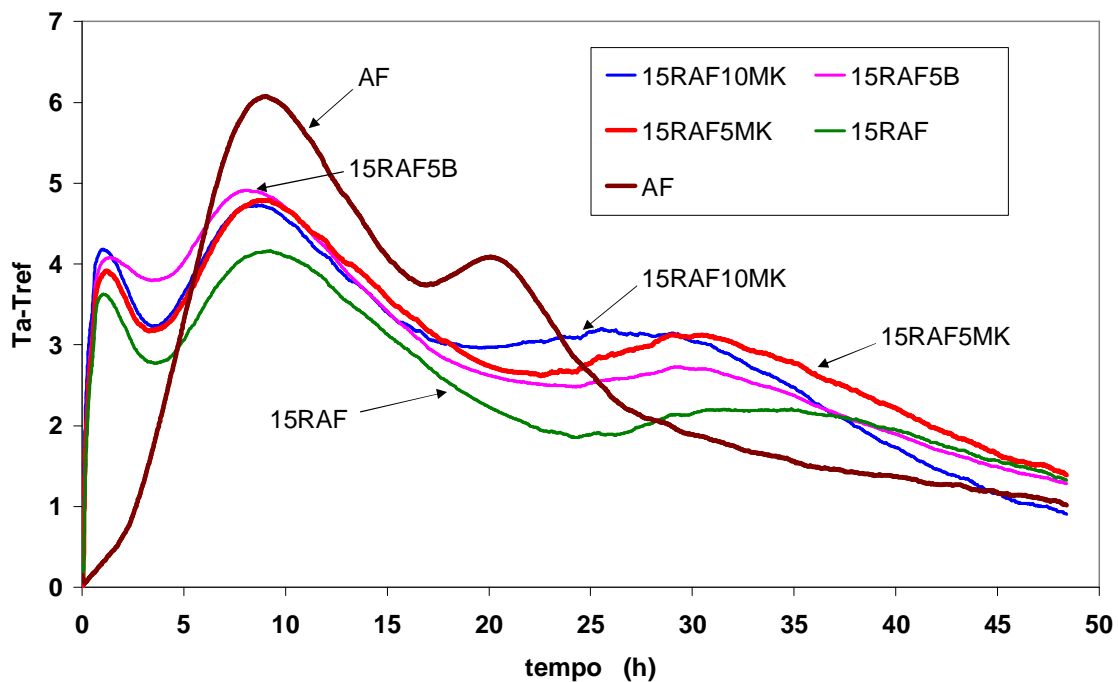


Figura IV.6 – Curvas NCDTA das pastas estudadas.

Observa-se que, para o cimento AF, além da etapa seguinte de hidratação do silicato de cálcio, e que promove a maior diferença de temperatura ($T_a - T_{ref}$) da curva, ocorre uma terceira etapa no final do primeiro dia de reação, que segundo Odler [3] indica a ocorrência da continuidade das reações de hidratação dos aluminatos presentes com mais formação de etringuita. Observa-se para as outras composições que esta

terceira etapa é retardada, tudo indicando que a presença do rejeito (R) é a principal causa deste retardamento. A presença de metacaulinita (MK) diminui sensivelmente este retardamento, e a bentonita de Wyoming (B) tem um efeito intermediário.

A Figura IV.7 apresenta as curvas NCDTA das pastas normalizadas, que apresentam as mesmas características principais das curvas não normalizadas, em termos a questões de retardamento ou aceleração das diversas etapas de hidrólise do cimento. No entanto, as curvas NCDTA normalizadas mostram que os efeitos térmicos nas pastas contendo R, B e MK são bastante significativos. Conforme Figura IV.8, que representa a energia acumulada em função do tempo, obtida pela integral das respectivas curvas da Figura IV.7, em unidades arbitrárias, há de fato uma efetiva contribuição por parte de MK e B para uma maior geração de energia acumulada, mostrando que estes aditivos efetivamente participam das reações que ocorrem nas pastas que as contém, gerando mais calor do que no caso da pasta AF de controle. O rejeito de curtume acelera também as reações que ocorrem nas primeiras horas, porém a energia gerada pelas reações que ocorrem a seguir, totaliza praticamente o mesmo valor que o caso AF no fim de 48 horas de hidratação.

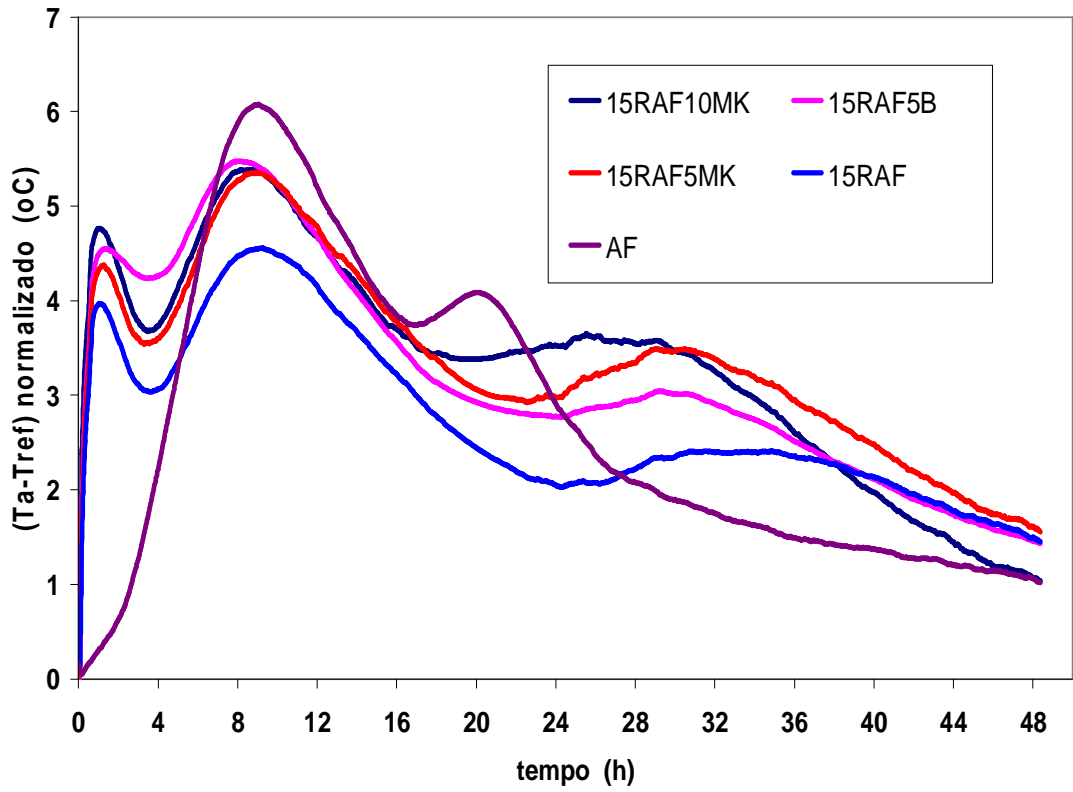


Figura IV.7 – Curvas NCDTA normalizadas das pastas

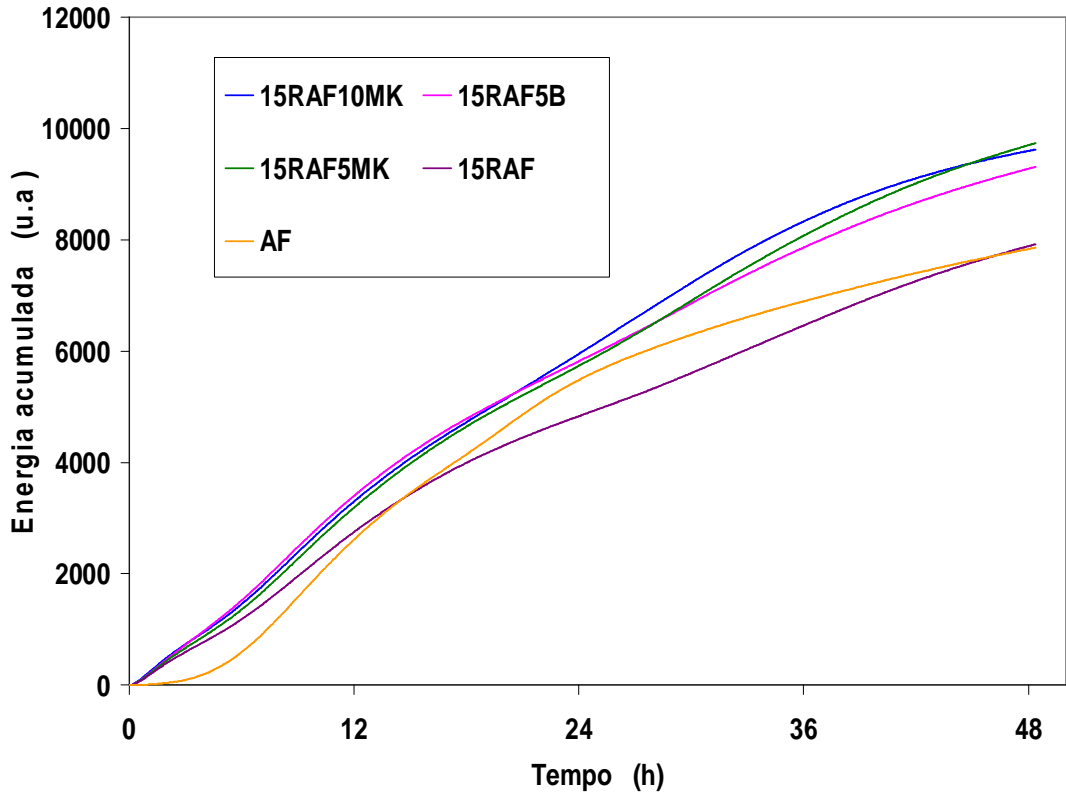


Figura IV.8 – Curvas de energia acumulada para as primeiras 48 horas de solidificação

Analisando as curvas obtidas, pode-se perceber que a evolução da temperatura de hidratação do cimento indica efeitos característicos, apresentando duas principais etapas exotérmicas nas 48 horas iniciais de hidratação: a primeira, relativa à formação de etringuita por hidratação do aluminato de cálcio nas primeiras horas e a segunda, à formação tobermorita e hidróxido de cálcio por hidratação do silicato de cálcio. Esta segunda etapa apresenta máximos nas curvas NCDTA entre as primeiras 5 e 10 horas de reação conforme cada caso.

Observando a curva 15RAF da Figura IV.7, fica perceptível um efeito térmico devido a sua presença nas primeiras horas de hidratação em todas as pastas. Este efeito pode ser creditado a uma maior quantidade de sulfato de cálcio presente nas pastas devido à composição do rejeito de curtumes, o que favoreceria a formação de maior quantidade de etringuita $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}, 26\text{H}_2\text{O}]$, que tem elevado número de mols de água de hidratação. O favorecimento desta reação seria capaz de reduzir a disponibilidade de água para a segunda etapa, explicando a diminuição de seu efeito térmico conforme visto na Figura IV.8. Porém, nota-se pela Figura IV.7 que a presença simultânea de aditivo (15RAF5B) é capaz de compensar esta perda provavelmente porque deve distribuir melhor a água em toda a pasta.

Os resultados mostram que, o rejeito e o aditivo utilizado influenciam de forma diferente o processo de hidratação. Enquanto a presença do rejeito acelera a primeira etapa, diminuindo a taxa de reação da segunda etapa, a bentonita acelera as duas principais etapas que ocorrem nas 48 horas iniciais de hidratação.

IV.3 – Análise da Hidratação por Termogravimetria

IV.3.1 – Cimento de Alto Forno

A hidratação do cimento de alto forno foi acompanhada pela termogravimetria. A figura IV.9 mostra as curvas termogravimétricas típicas analisadas para distintos tempos de hidratação. Observa-se que, em todas as curvas um degrau inicial que corresponde à água livre liberada durante período de secagem a temperatura ambiente do equipamento (24°C) por 70 minutos. Após a secagem, a elevação da temperatura promoveu perdas mássicas de água combinada das estruturas da tobermorita e etringuita [29] até 200°C. A formação de Ca(OH)_2 foi gerada no instante da hidratação das partículas de C_3S e C_2S , porém a quantidade produzida não foi detectável nas primeiras horas. Após 24 horas foi possível quantificar o Ca(OH)_2 e na faixa de 550 a 750°C o carbonato de cálcio.

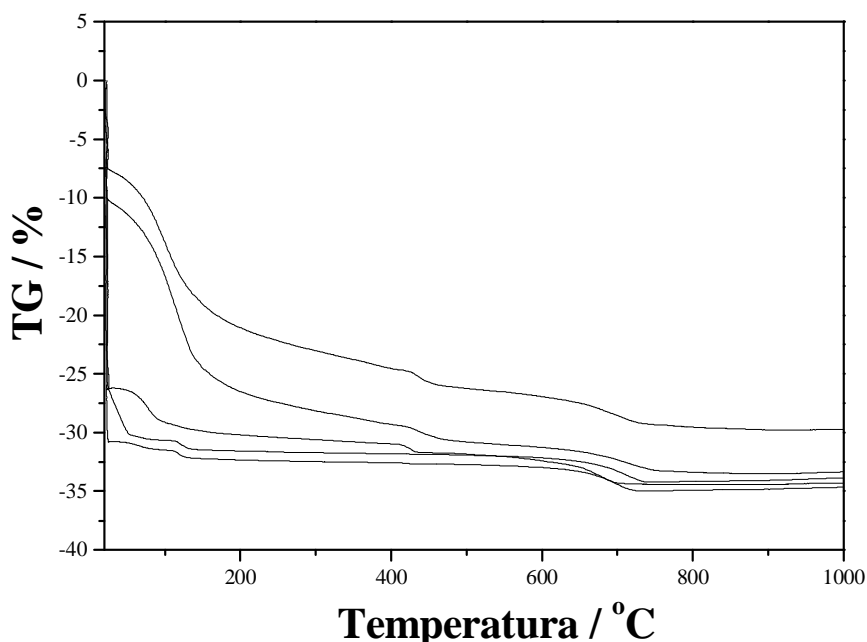


Figura IV.9 – Curvas termogravimétricas das pastas de cimento de alto forno com diferentes tempos de hidratação. As curvas de cima para baixo correspondem respectivamente a 4 semanas, 1 semana, 24 horas, 4 horas e 1 hora.

As curvas DTG da figura IV.10 auxiliaram na identificação e na quantificação das fases presentes. Nos casos de 1 e 4 horas de hidratação até 200°C, dois picos foram formados: o primeiro relativo à desidratação da tobermorita formada e o segundo à desidratação do sulfato de cálcio presente no AF [28]. Após 4 semanas (caso 4W) observa-se que somente um pico que engloba o silicato hidratado é formado. Na curva de 4 horas, na região dos 400°C, nota-se pequena presença da decomposição do Ca(OH)_2 , que fica bem maior, para as pastas com tempos maiores de hidratação.

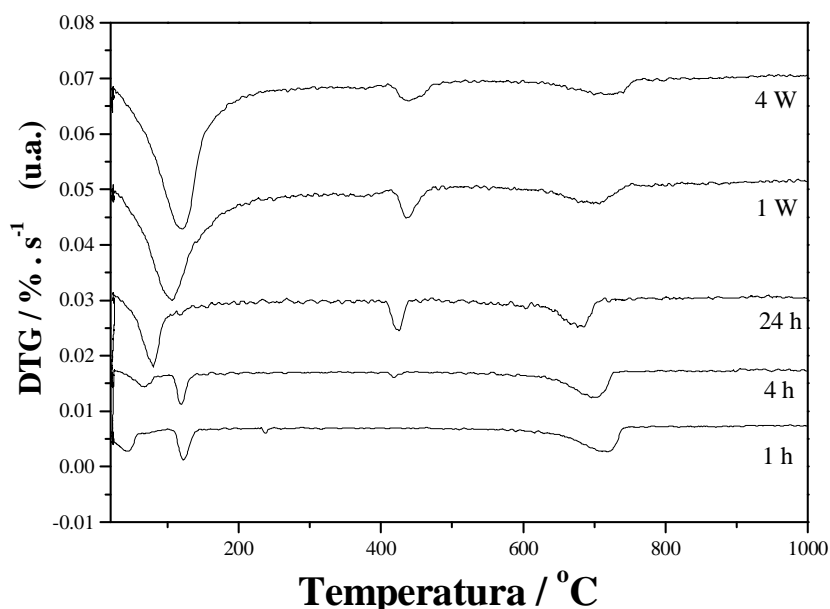


Figura IV.10 – Curvas DTG das pastas de cimento de alto forno após diferentes tempos de hidratação.

As temperaturas dos picos máximos da decarbonatação vão diminuindo linearmente de 1 até 24 horas e seus formatos também vão se modificando. Já nas curvas seguintes os traços mudam e as temperaturas dos picos sobem retornando à condição de 1 hora de hidratação. Os tempos de hidratação avançados de 1 e 4 semanas

já foram suficientes para alterar significativamente a estrutura, solidificando-a, e com isto, promovendo uma resistência maior à decarbonatação.

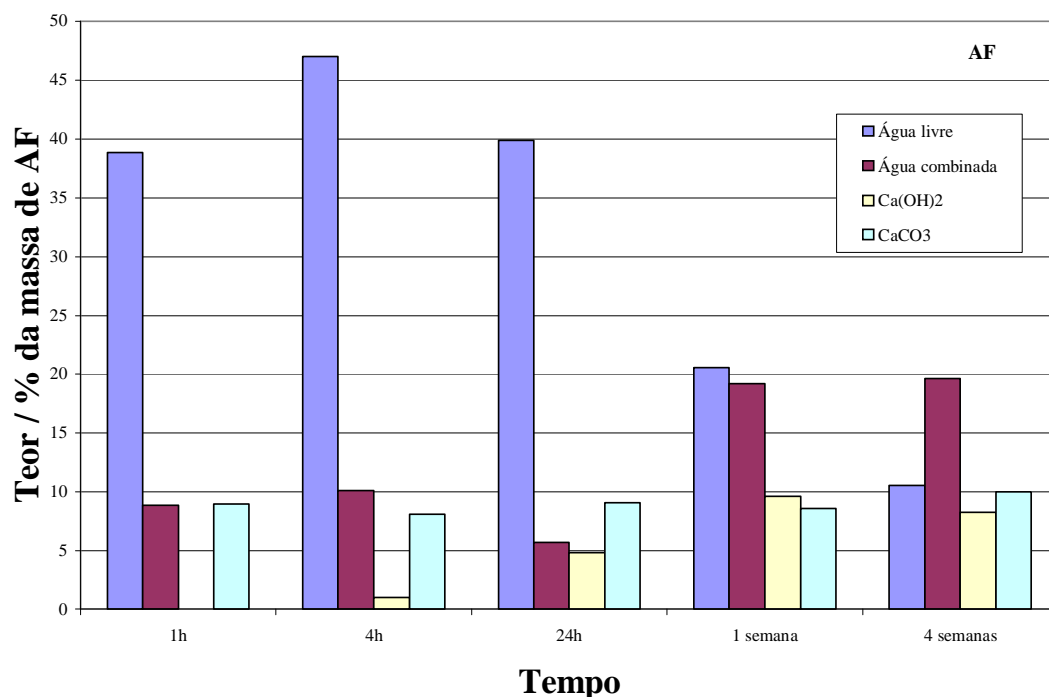


Figura IV.11 – Hidratação do cimento AF e comparação dos teores de água livre, água combinada, Ca(OH)₂ e CaCO₃.

A figura IV.11 apresenta para efeito de comparação os teores de água livre, água combinada, Ca(OH)₂ e CaCO₃. As águas livre e combinada vão se modificando com a progressão da hidratação: a primeira diminui; e a segunda aumentou e se estabilizou. O teor de Ca(OH)₂ foi aumentando e se estabilizou na faixa dos 8% e o teor de carbonato de cálcio esteve estável e oscilou muito pouco.

IV.3.2 – Efeito da Presença do Rejeito na Hidratação do Cimento

O efeito do rejeito de curtume na hidratação de pastas de AF com 15% de massa daquele (composição 15RAF) pode ser acompanhado pelas curvas DTG apresentadas na figura IV.12, para cada tempo de hidratação.

Os picos formados em 1 e 5 horas correspondem à desidratação do sulfato de cálcio como já mencionado anteriormente e à medida que evolui a hidratação, eles são englobados nos compostos de silicatos e aluminatos de cálcio. A decomposição do Ca(OH)_2 após 24 horas apresenta pico bem simétrico e conforme o tempo avança, seu perfil torna-se assimétrico devido ao consumo do próprio hidróxido que foi utilizado na estabilização do cromo e consumido para a transformação de mais carbonato.

A figura IV.13 facilita a visualização de desempenho de cada composto presente no evento observado.

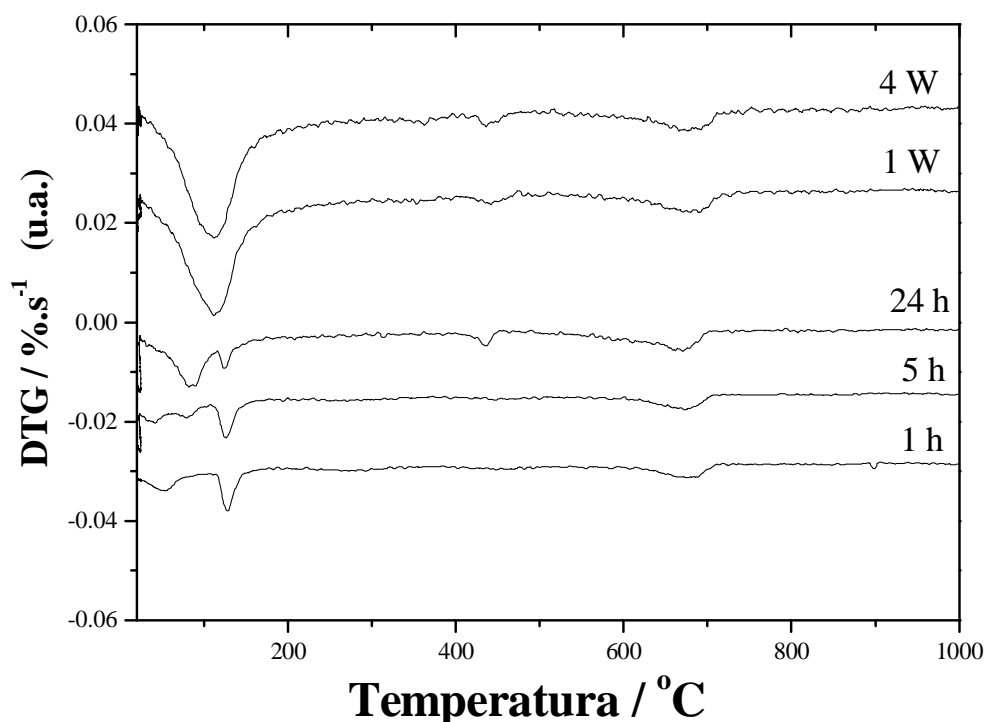


Figura IV.12 – Curvas DTG das pastas de 15RAF para diferentes tempos de hidratação.

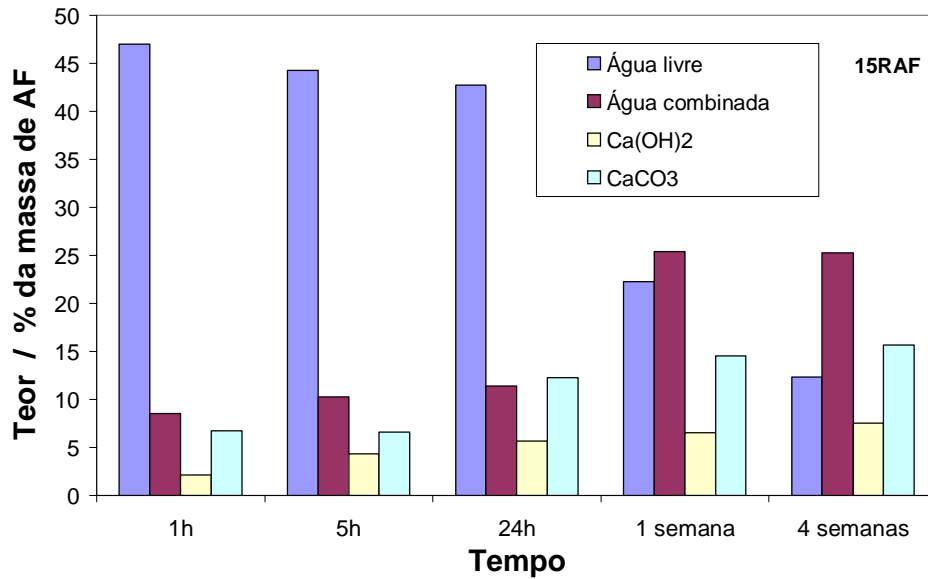


Figura IV.13 – Comparação dos teores da água livre e combinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio para o 15RAF com o tempo .

A figura IV.14 mostra os efeitos térmicos das decomposições que ocorrem na pasta 15RAF em função do tempo de hidratação. Pode-se observar picos endotérmicos característicos da desidratação e descarbonatação. Além disso, picos exotérmicos estão presentes para as primeiras horas de hidratação onde os compostos orgânicos voláteis são queimados. O mesmo não ocorre para tempos de reação maiores que uma semana, porque as reações em fase sólida já estão mais estabelecidas.

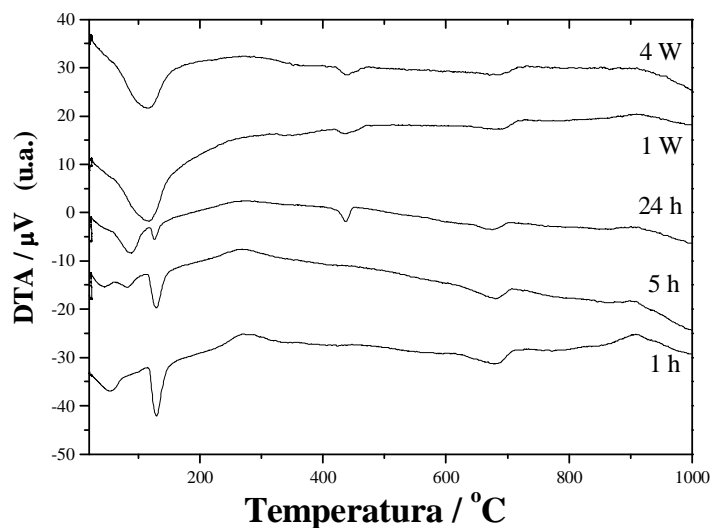


Figura IV.14 – Curvas DTA das pastas de 15RAF para diferentes tempos de hidratação

IV.3.3 – Efeito da Presença de Aditivos

A presença de aditivos nas pastas contendo rejeito, objetiva principalmente o seu uso como auxiliares de solidificação. Entretanto, pode haver competição, no caso, entre o AF e os aditivos pela água disponível dificultando, assim, a “trabalhabilidade” ou manuseio das pastas e conseqüentemente a hidratação. Aditivos que contenham em sua estrutura moléculas de água adsorvidas, estes não serão fortes concorrentes num primeiro momento. A principal questão é se o aditivo se tornaria um consumidor das hidroxilas produzidas pela formação do Ca(OH)_2 . Os aditivos escolhidos foram a bentonita de Wyoming e a metacaulinita. A bentonita, apesar de ser um material importado, é estudada como auxiliar de referência [30]. A metacaulinita estudada tem a grande vantagem de ser nacional e há o interesse em conhecer como a sua presença afeta na hidratação, principalmente pelas suas características pozolânicas.

As figuras IV.15 e IV.16 referem-se a DTG dos compostos 15RAF5B e 15RAF5MK, respectivamente. As figuras IV.17 a IV.19 comparam os compostos presentes ao longo do tempo. A bentonita utilizada como aditivo, figura IV.17, provocou um retardamento na hidratação, pois o teor de água livre permaneceu alto até as primeiras 24 horas e diminuindo progressivamente. Em contrapartida o desempenho da água combinada foi o inverso da anterior.

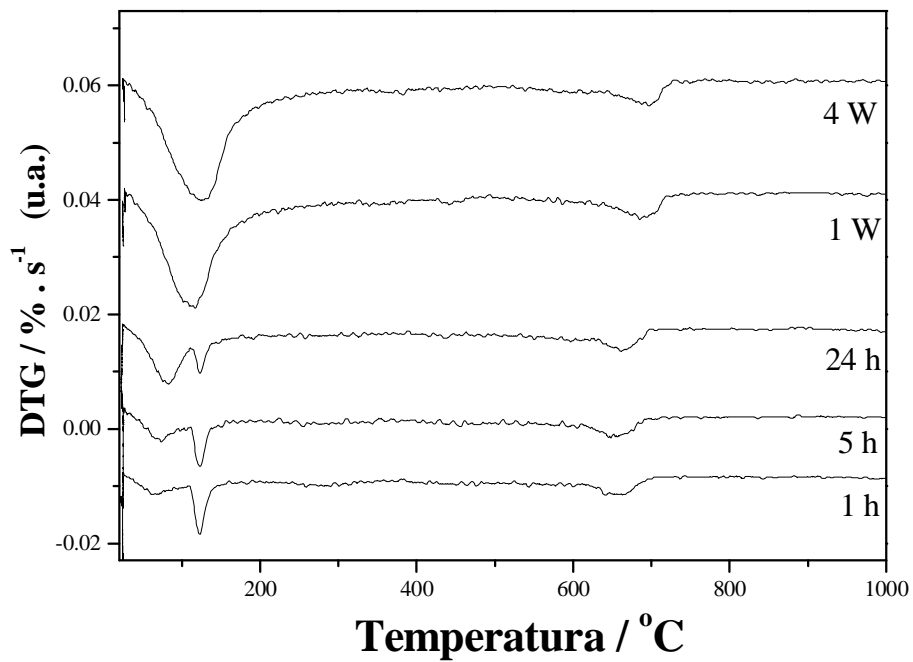


Figura IV.15 – Curvas DTG das pastas de 15RAF5B para diferentes tempos de hidratação

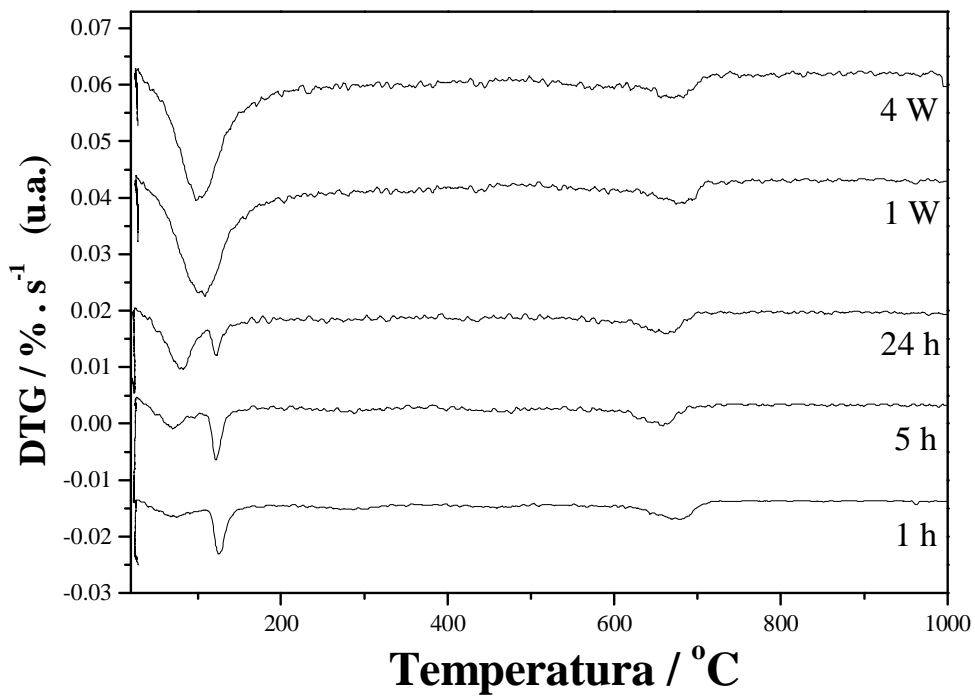


Figura IV.16 – Curvas DTG das pastas de 15RAF5MK para diferentes tempos de hidratação

As figuras IV.18 e IV.19 apresentam alguns dados das pastas 15RAF5MK e 15RAF5B5MK, respectivamente. As mesmas observações para 15RAF5B valem para estas. Porém, um fato novo aconteceu com relação ao teor de água livre. Elas estão um pouco acima das 50 partes de água do valor nominal. Muito provavelmente está ocorrendo liberação de água livre de outros componentes, o que indica o retardamento da hidratação de AF.

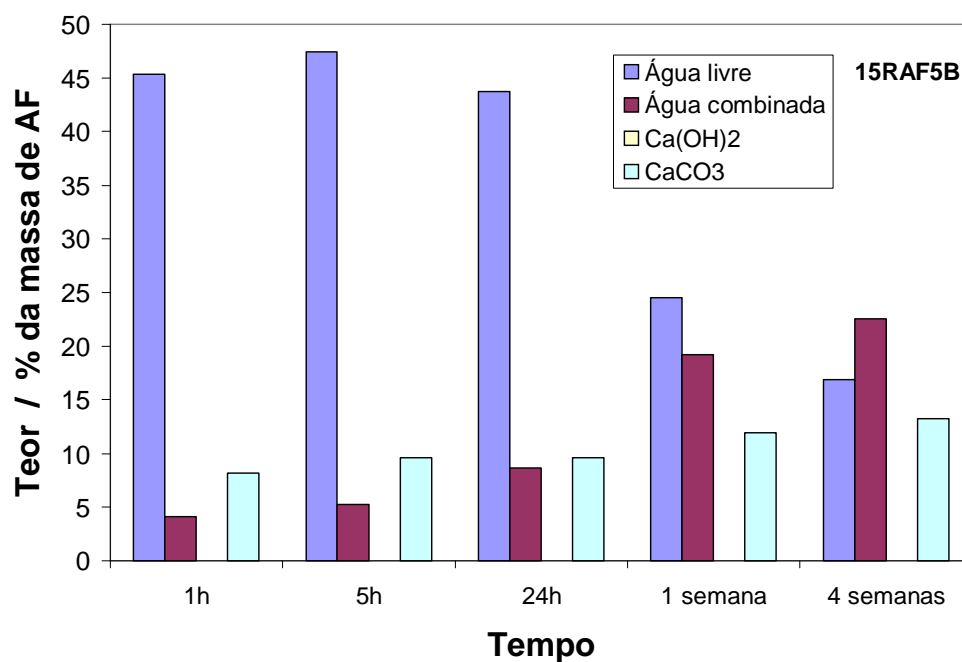


Figura IV.17 – Comparação dos teores com o tempo das águas livre e combinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio para o 15RAF5B

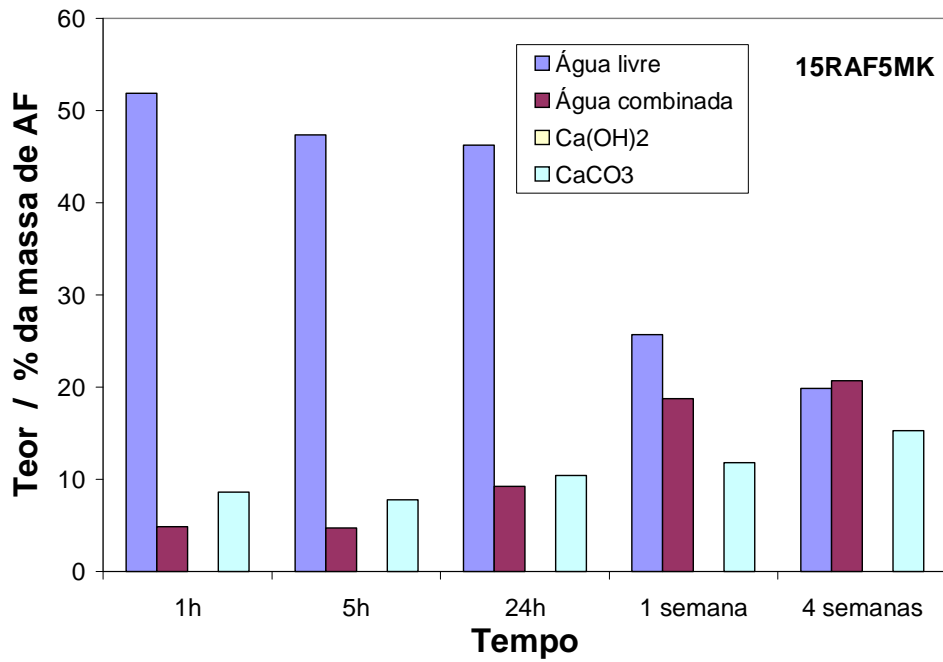


Figura IV.18 – Comparação dos teores com o tempo das águas livre e combinada

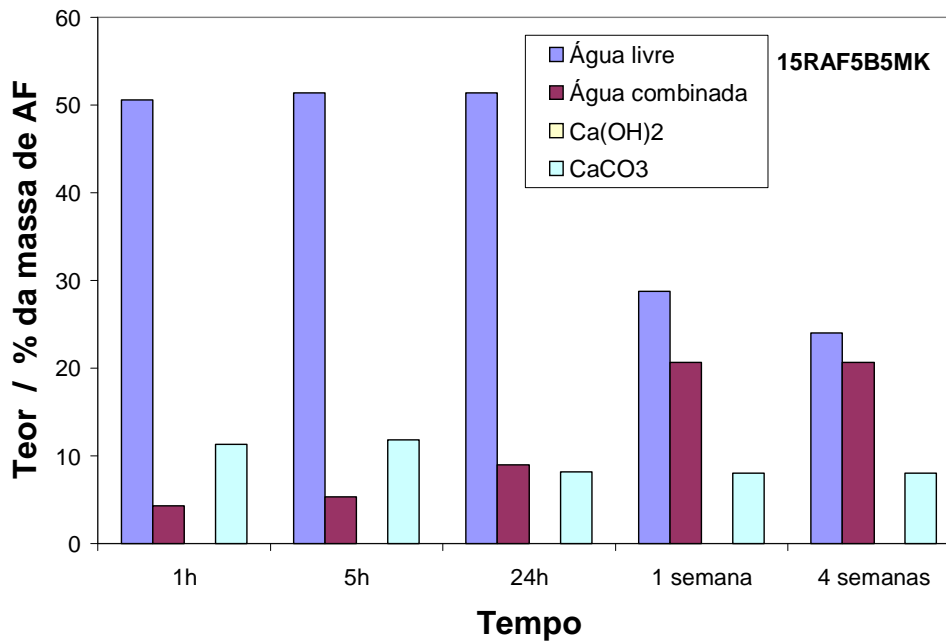


Figura IV.19 – Comparação dos teores com o tempo das águas livre e combinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio para o 15RAF5B5MK

A figura IV.20 compara todos os teores de água combinada nas pastas com distintos teores de aditivos. Tomando-se o tempo de 4 semanas, o 15RAF teve o melhor desempenho seguido por 15RAF5B. A ordem decrescente foi:

$$15RAF > 15RAF5B > 15RAF5MK > 15RAF5B5MK.$$

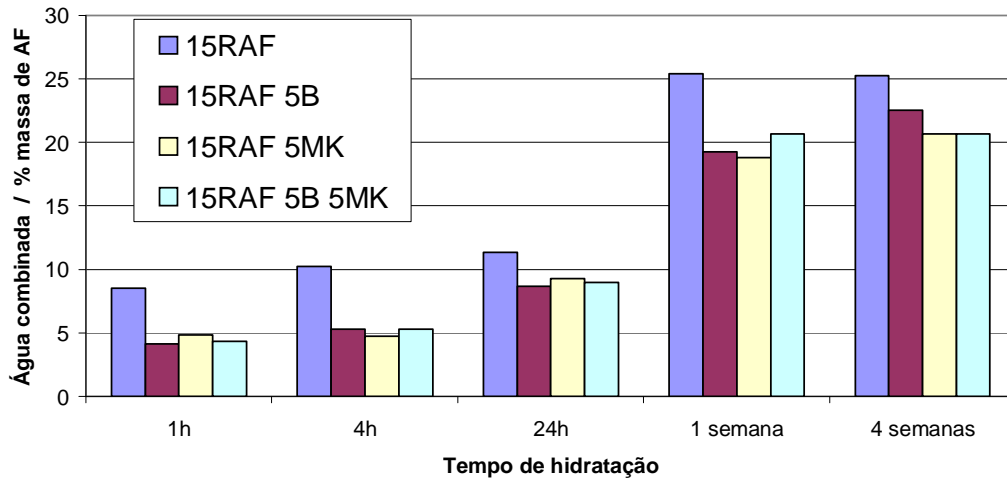


Figura IV.20 – Efeito da presença de bentonita e/ou metacaulinita na água combinada liberada até 200°C

O efeito da presença da metacaulinita na hidratação é significativo. O aumento do teor da metacaulinita afeta os teores de água livre, que estão maiores que os observados anteriormente. As figuras IV.21 e IV.22 são mostradas para registro de dados obtidos.

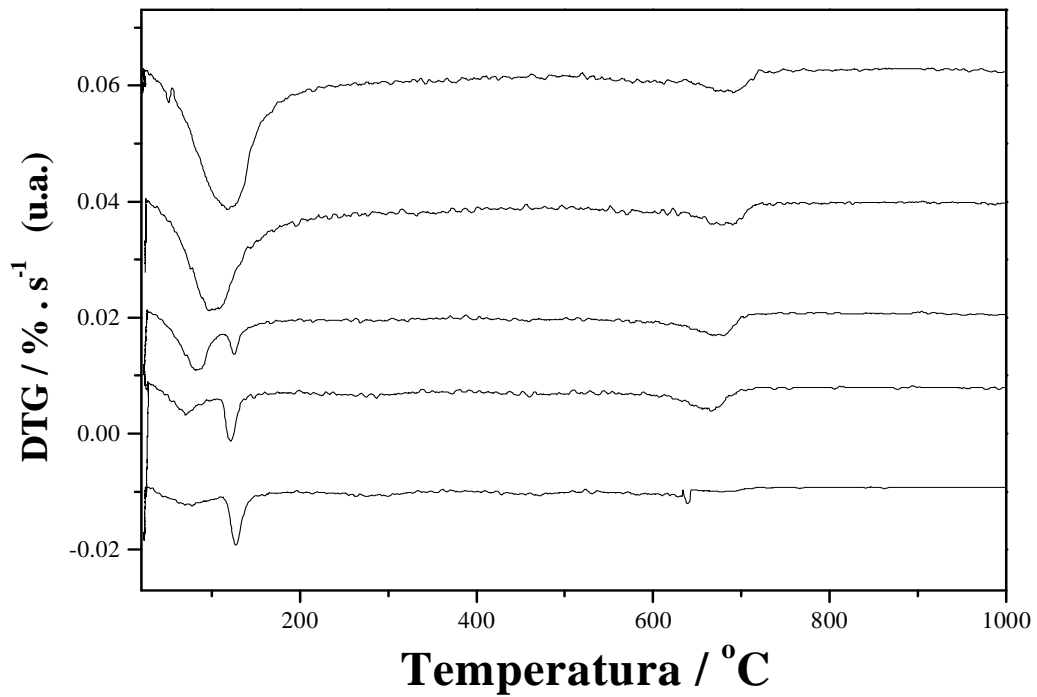


Figura IV.21 – Curvas DTG das pastas de 15RAF10MK para diferentes tempos de hidratação. (1h, 5h, 24h, 1 semana, 4 semanas, de baixo para cima)

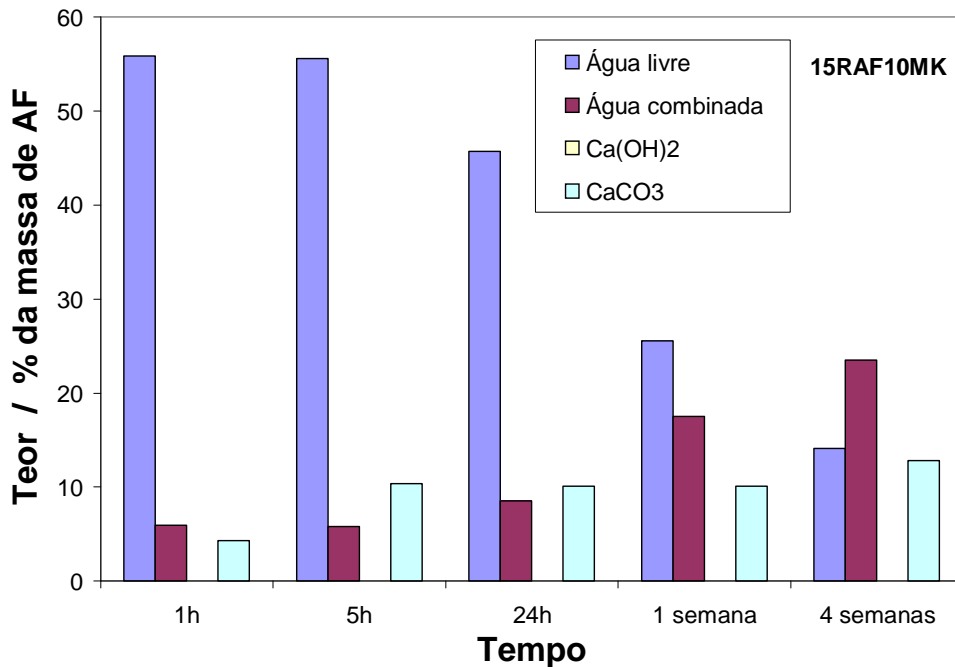


Figura IV.22 – Comparação dos teores com o tempo das águas livre e combinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio para o 15RAF10MK

A figura IV.23 apresenta os teores de água combinada com o tempo para as misturas com aditivos de metacaulinita. O tempo de 4 semanas de hidratação e tomando-se 15RAF como controle é superior que os outros utilizados com aditivos. Porém, 15RAF10MK fica mais próximo do controle que o 15RAF5MK. O 15RAF10MK teve desempenho inferior no início que vai melhorando com o tempo.

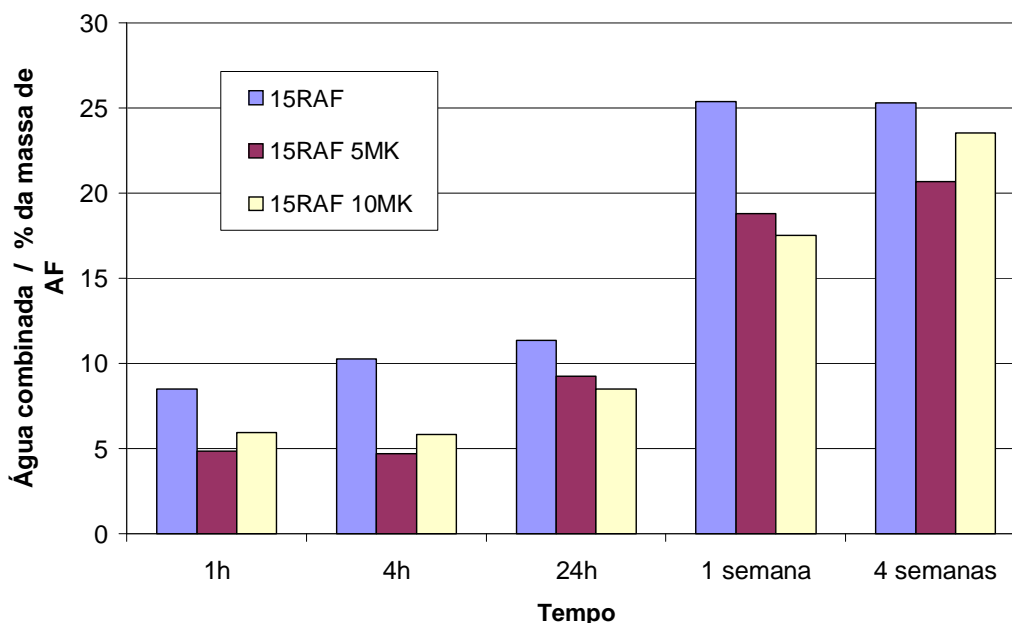


Figura IV.23 – Efeito do teor de metacaulinita adicionado, na água combinada liberada até 200°C

IV.4 – Lixiviação das Pastas Hidratadas

A quantificação por espectrofotometria UV-VIS dos teores de cromo no extrato lixiviado das pastas solidificadas envolveu uma etapa preliminar importante: a obtenção de curva de calibração utilizando o sal inorgânico dicromato de potássio [K₂Cr₂O₇]. Para isso, preparou-se quatro soluções de 2, 5, 10 e 20 ppm de concentração. A figura IV.24 mostra o resultado obtido.

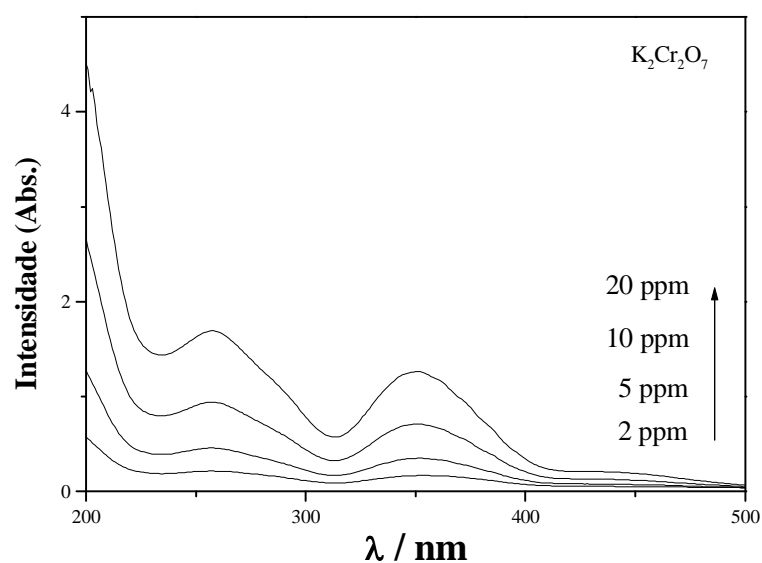


Figura IV.24 – Curvas de absorvância de soluções de $K_2Cr_2O_7$ para 2, 5, 10, 20 ppm.

O sal dicromato gerou uma curva bem delineada e com duas regiões com picos e intensidades bem definidas. Tomando-se o pico de 351 nm, foi possível obter uma curva de calibração para o sal. A curva de calibração padrão para o dicromato de potássio apresentou comportamento esperado.

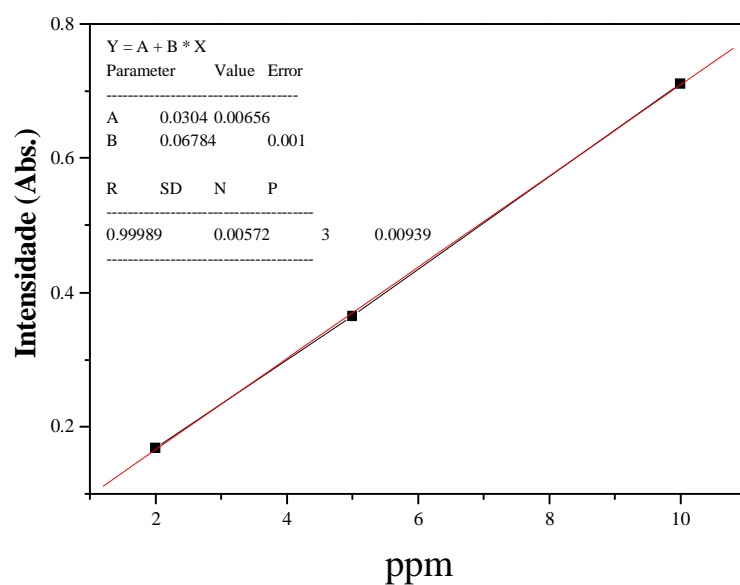


Figura IV.25 – Curva de calibração para concentração de $K_2Cr_2O_7$

A curva de calibração gerada do dicromato (Figura IV.25) por ajuste matemático do método dos mínimos quadrados apresentou um coeficiente de correlação de 0,999. Observa-se que a curva de 20 ppm foi descartada, porque o valor em 351 nm saía da linearidade.

O efeito do pH foi verificado nas soluções de dicromato, para verificar possíveis deslocamentos de posicionamento nos picos. Para diminuir o pH utilizou-se ácido acético e para elevá-lo, hidróxido de sódio. As soluções do sal tiveram os valores de pH modificados para 3, 7, 9, 11 e 13, já que a solução mãe de dicromato tinha pH 5. A Figura IV.26 mostra as curvas de concentração do dicromato, para distintos valores de pH. Para valores de pH igual e/ou menor que cinco, o comprimento de onda predominante foi 351 nm.

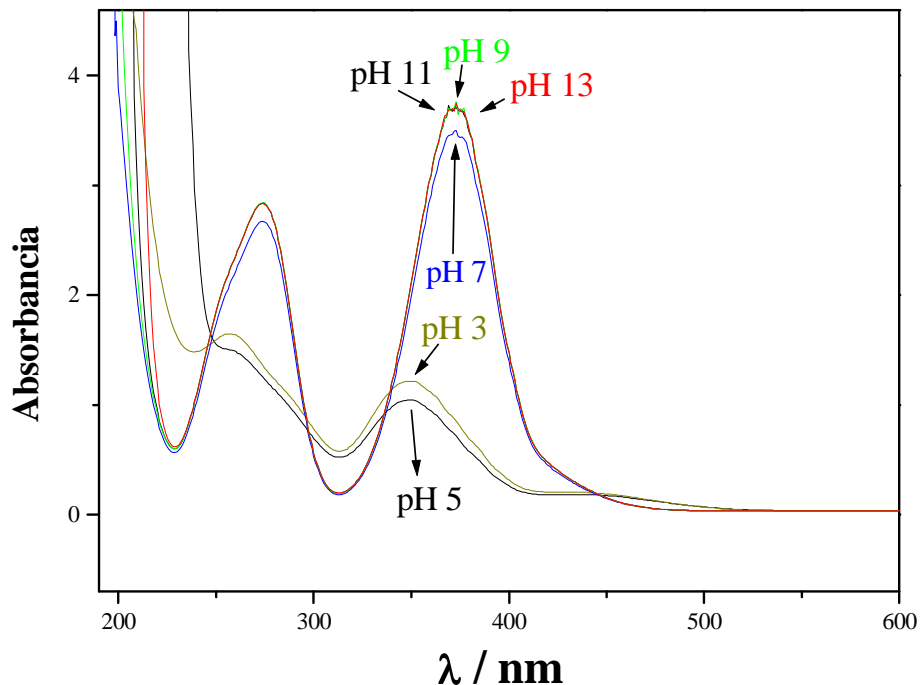


Figura IV.26 – Curvas de concentração de $K_2Cr_2O_7$ para pH = 3, 5, 7, 9, 11 e 13.

Cada extrato lixiviado antes da análise de espectrofotometria teve seu pH ajustado para 5 com ácido acético, porque este foi o pH escolhido, promovendo que as espécies de cromo permanecessem solúveis, impedindo a aderência nas paredes dos frascos.

A tabela IV.3 mostra os resultados dos extratos de lixiviação para as formulações contendo rejeito. Podemos observar que todas as pastas indicam muito boa estabilização para o comprimento de onda de 351 nm, ficando bem abaixo do limite estabelecido pela norma, de 5 ppm de cromo.

Tabela IV.3 – Leituras das intensidades dos extratos de lixiviação das pastas e determinação dos teores de Cr em 351 nm (padrão dicromato)

Amostra	pH	λ (351 nm)	
		Intensidade Absorbância	Teor de Cr (ppm)
15RAF	10	0,0656	0,5189
15RAF5B	9	0,0686	0,5631
15RAF5MK	8	0,0623	0,3721
15RAF5B5MK	8	0,0535	0,3405

V – Conclusões

Para as pastas com teor de rejeito de curtume igual a 15% da massa de cimento de alto forno, pode-se concluir que:

O rejeito e os aditivos utilizados influenciam de forma diferente os períodos iniciais do processo de hidratação do cimento de alto forno (AF). Enquanto a bentonita de Wyoming e a metacaulinita aceleram as duas etapas iniciais de hidratação dos aluminatos e silicatos de cálcio, a presença do rejeito também acelera a primeira, retardando a segunda.

Embora, por termogravimetria, o rejeito apresente uma ação retardante nos estágios iniciais de hidratação de AF, o grau de hidratação de pastas solidificadas após 28 dias, é maior do que a das pastas sem rejeito.

O grau de hidratação de pastas solidificadas, após 28 dias, contendo os aditivos é menor do que sem a presença destes e diminui na ordem:

15RAF > 15RAF5B > 15RAF5MK > 15RAF5B5MK.

As diversas pastas testadas apresentaram resultados de ensaios de lixiviação bastante satisfatórios, com teores de cromo no lixiviado, na ordem de dez vezes menor que o limite máximo de 5ppm permitido pela legislação.

O processo de solidificação de rejeito de curtume com cimento de alto forno é ambientalmente viável e pode ser otimizado pela adição de metacaulinita e bentonita de Wyoming nas concentrações utilizadas.

Capítulo VI – Referências

- [1] - Cimento Lafarge do Brasil. www.lafarge.com.br, acessado em junho de 2006.
- [2] - Faria, E.F., “Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados”, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Civil, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2004).
- [3] - Odler, I., “Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement”, In: Lea’s Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition, Ed. Arnold, London, (1998), 241-297.
- [4] - Monteiro, J. H. P., Figueiredo, C. E. M., Magalhães, A. F., De Melo, M. A. F., De Brito, J. C. X., De Almeida, T. P. F., Mansur, G. L., “Manual Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos”, Secretaria Especial de Desenvolvimento Urbano da Presidência da República, Coordenação técnica Victor Zular Zveibil, Instituto Brasileiro de Administração Municipal, Rio de Janeiro, (2001).
- [5] - Escalante, J.I., Gómez, L.Y., Johal, K.K., Mendonza, G., Mancha, H., Méndez, J., “Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions”, *Cement and Concrete Research*, 31, (2001), 1403-1409.
- [6] - Cerulli, T., Pistolesi, C., Maltese, C., Salvioni, D., “Durability of traditional plasters with respect of blast furnace slag-based plaster”, *Cement and Concrete Research*, 33, (2003), 1375-1383
- [7] - Shreve, R. N., Brink Jr., J. A., “Indústrias de Processos Químicos”, Editora Guanabara Dois, 4ª edição, Título do original em inglês, “Chemical Process Industries”, Industrias de alimentos e co-produtos, (1977), 362-368.
- [8] - Pinto, C. A., Hamassaki, L.T., Diaz, F. R.V., Dweck, J., Büchler, P. M., “Estudo da Estabilização por Solidificação em Cimento do Resíduo do Curtimento do Couro Contendo Cromo”, XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química (Impresso em CD), Natal, (2002).
- [9] - Silva, C.S., Pedrozo, M.F.M., “Ecotoxicologia do cromo e seus compostos”, Centro de Recursos Ambientais, Cadernos de referência ambiental, v.5, Salvador, (2001).
- [10] - “Os riscos do cromo (VI) e da solução sulfocrômica”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (UNESP), Campus de São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil, Boletim

- Mensal da Comissão Interna de Segurança Química, Ano I, Número 10, Junho, (2004).
- [11] - Castilhos, D.D., Guadagnin, C.A., Silva, M.D., Leeitzke, V.W., Ferreira, L.H., Nunes, M.C., “Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja”, *Revista Brasileira de Agrociência*, Vol. 7, nº 2, mai-ago, (2001), 121-124.
- [12] - Boletim informativo, “Suplementação com cromo na dieta de ruminantes”, Disponível em: www.bellman.com.br, ano 1, nº 1, outubro, (2003), acesso em novembro (2006).
- [13] - Barros, M.A.S.D., Sousa-Aguiar, E.F., “O elemento cromo e suas características”, Problemas ambientais com soluções catalíticas, I. O cromo no processamento de peles, ed. Madri: CYTED, (2001), 1-10.
- [14] - La Gre., M.O., Buckingham, P.L., Evans, J.C.,”Hazardous Waste Management”, 2nd Ed., (2001).
- [15] - Associação Brasileira de Normas Técnicas - Norma NBR 10005 (2004).
- [16] – Aderne, R. S., “Solidificação e Estabilização do Rejeito de Curtume com Cimento de Alto Forno”, Tese de Doutorado, Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, (2005).
- [17] - Dweck, J., Lasota, E.I.P., “Quality Control of Commercial Plasters by Thermogravimetry”, *Thermochimica Acta*,. 318, (1998), 137-142.
- [18] - Dweck, J., Ferreira da Silva, P.F., Buchler, P.M., Cartledge, F.K., “Study by thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69, (2002), 179-186.
- [19] - Dweck, J., Buchler, P.M., Coelho, A.C.V., Cartledge, F.K., “Solidification / stabilization of a tannery waste with blended cement and Wyoming bentonite”, *Journal Environmental Science Health*, A35(5), (2000), 715-740.
- [20] - Associação Brasileira de Normas Técnicas - Norma NBR 10005 (2000).
- [21] - Aderne, R. S., “Caracterização e Estudo de Oxidação de Nitreto de Alumínio”, Tese de Mestrado, Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, (2000).

- [22] - Dweck, J., Xavier, C., Souza Santos, P., Shanefield, D.J., “A Study of Alpha-alumina Obtained from Monobasic Aluminum Formate and Organic Additives” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 13, 01 (1996), 21-28.
- [23] - Massazza, F., “Pozzolana and Pozzolanic Cements”, In: Lea’s Chemistry of Cement and Concrete. 4th ed., Arnold, London, (1998) 471-631.
- [24] - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12653 - Materias Pozolânicos – Especificação, (1992).
- [25] - Marsh, B. K.; Day, R. L.; Pozzolanic and Cementitious Reactions of Fly Ash and Blended Cement Pastes. ”, *Cement and Concrete Research*, 18, (1988), 301-310.
- [26] - Pinto, C.A., Dweck, J., Sansalone, J.J., Cartledge, F.K., Tittlebaum, M.E., Büchler, P.M., “Early Stages of Solidification/Stabilization of Storm Water Runoff Solid Residuals in Cement – Non-Convventional DTA”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, (2005), 715-720.
- [27] - Parrot, L. J., Geiker, M., Gutteridge, W. A., Killoh, D., “Monitoring Portland Cement Hydration: Comparison of Methods”, *Cement and Concrete Research*, 20, (1990), 919-926.
- [28] - Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Méthodes d’essais n° 58.2, “Suivi de l’hydratation du Ciment et de l’évolution des Phases Solides dans les Bétons par Analyse Thermique” Paris, France, (2002).
- [29] - Dweck, J., Buchler, P.M., Coelho, A.C.V., Cartledge, F.K., “Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate”, *Thermochimica Acta*, 346, (2000), 105-113.
- [30] - Dweck, J., Buchler, P.M., Coelho, A.C.V., Cartledge, F.K., “Solidification / stabilization of a tannery waste with blended cement and Wyoming bentonite”, *Journal Environmental Science Health*, A35(5), (2000), 715-740.

ANEXO A1 – Tabelas de dados e resultados obtidos por termogravimetria

Tabela A.1 – Teores de água livre, água combinada, perdas por decomposição do Ca(OH)_2 , e CaCO_3 , presentes nas pastas AF para diferentes tempos de hidratação em percentual da massa inicial de cada amostra.

AF	Água livre	Água combinada	Desidroxilação do Ca(OH)_2	Descarbonatação do CaCO_3	Cinzas totais
4W	7,40	13,79	8,49	3,10	70,28
1W	13,68	12,79	9,92	2,50	66,57
24h	26,14	3,73	4,97	2,62	65,61
4h	30,74	6,61	1,04	2,33	65,37
1h	25,73	5,85	0,00	2,62	66,25

Tabela A.2 – Teores de água livre, água combinada, Ca(OH)_2 e CaCO_3 presentes nas pastas AF para diferentes tempos de hidratação, em percentual da massa de óxidos de AF calcinado.

AF	Água livre corrigida	Água combinada corrigida	Ca(OH)_2 corrigida	CaCO_3 corrigida	Cinzas totais de AF
4W	10,84	20,21	8,49	10,32	68,24
1W	21,16	19,79	9,92	8,79	64,64
24h	41,03	5,85	4,97	9,35	63,71
4h	48,43	10,41	1,04	8,34	63,47
1h	40,00	9,09	0,00	9,26	64,33

Tabela A.3 – Teores de água livre, água combinada, desidroxilação do Ca(OH)_2 e descarbonatação do CaCO_3 presentes nas pastas de 15RAF para diferentes tempos de hidratação, em percentual da massa inicial de cada amostra.

15RAF	Água Livre	Água combinada	Desidroxilação do Ca(OH)_2	Descarbonatação do CaCO_3	Cinzas totais
4W	7,80	16,00	1,16	4,35	67,08
1W	13,20	15,38	0,95	3,83	63,43
24h	25,22	6,71	0,81	3,18	62,62
5h	26,98	6,24	0,64	1,76	64,55
1h	28,13	5,09	0,31	1,76	63,43

Tabela A.4 – Teores de água livre, água combinada, Ca(OH)₂ e CaCO₃ nas pastas de 15RAF para diferentes tempos de hidratação em percentual da massa de óxidos de AF calcinado.

15RAF	Água livre corrigida	Água combinada corrigida	Ca(OH)₂ corrigida	CaCO₃ corrigida	Cinzas totais corrigida
4W	12,69	26,03	7,76	16,09	61,46
1W	22,71	26,46	6,72	14,98	58,12
24h	43,96	11,70	5,80	12,60	57,37
5h	45,62	10,55	4,45	6,76	59,14
1h	48,40	5,09	2,19	6,88	58,12

Tabela A.5 – Teores de água livre, água combinada, desidroxilação do Ca(OH)₂ e descarbonatação do CaCO₃ presentes nas pastas de 15RAF5B para diferentes tempos de hidratação, em percentual da massa inicial de cada amostra.

15RAF5B	Água livre	Água combinada	Desidroxilação do Ca(OH)₂	Descarbonatação do CaCO₃	Cinzas totais
4W	10,34	13,79	0,00	3,57	67,50
1W	14,84	11,63	0,00	3,17	66,70
24h	25,70	5,10	0,00	2,49	64,85
5h	27,87	3,10	0,00	2,49	64,85
1h	27,23	2,49	0,00	2,17	66,25

Tabela A.6 – Teores de água livre, água combinada, desidroxilação do Ca(OH)₂ e descarbonatação do CaCO₃ presentes nas pastas de 15RAF5MK para diferentes tempos de hidratação, em percentual da massa inicial de cada amostra.

15RAF5MK	Água livre	Água combinada	Desidroxilação do Ca(OH)₂	Descarbonatação do CaCO₃	Cinzas totais
4W	11,90	12,39	0,00	4,03	66,41
1W	15,29	11,18	0,00	3,1	65,94
24h	26,31	5,27	0,00	2,62	63,00
5h	27,87	2,78	0,00	2,02	65,17
1h	29,72	2,78	0,00	2,17	63,47

Tabela A.7 – Teores de água livre, água combinada, desidroxilação do Ca(OH)_2 e descarbonatação do CaCO_3 presentes nas pastas de 15RAF5B5MK para diferentes tempos de hidratação, em percentual da massa inicial de cada amostra.

15RAF5B5MK	Água livre	Água combinada	Desidroxilação do Ca(OH)_2	Descarbonatação do CaCO_3	Cinzas totais
4W	13,31	11,46	0,00	1,95	63,77
1W	15,94	11,46	0,00	1,95	63,77
24h	27,88	4,86	0,00	1,95	62,45
5h	29,18	3,02	0,00	2,96	65,41
1h	29,65	2,55	0,00	2,93	67,54

Tabela A.8 – Teores de água livre, água combinada, Ca(OH)_2 e CaCO_3 nas pastas de 15RAF5B para diferentes tempos de hidratação em percentual da massa de óxidos de AF calcinado

15RAF5B	Água livre corrigida	Água combinada corrigida	Ca(OH)_2 corrigida	CaCO_3 corrigida	Cinzas totais corrigida
4W	17,40	23,21	0,00	13,66	59,41
1W	25,28	19,81	0,00	12,27	58,71
24h	45,03	8,94	0,00	9,91	57,08
5h	48,83	5,43	0,00	9,91	57,08
1h	46,70	4,27	0,00	8,46	58,31

Tabela A.9 – Teores de água livre, água combinada, Ca(OH)_2 e CaCO_3 nas pastas de 15RAF5MK para diferentes tempos de hidratação em percentual da massa de óxidos de AF calcinado.

15RAF5MK	Água livre corrigida	Água combinada corrigida	Ca(OH)_2 corrigida	CaCO_3 corrigida	Cinzas totais corrigida
4W	20,44	21,28	0,00	15,73	58,22
1W	26,45	19,34	0,00	12,19	57,81
24h	47,64	9,54	0,00	10,78	55,23
5h	48,78	4,87	0,00	8,04	57,13
1h	53,41	5,00	0,00	8,86	55,64

Tabela A.10 – Teores de água livre, água combinada, Ca(OH)₂ e CaCO₃ nas pastas de 15RAF5B5MK para diferentes tempos de hidratação em percentual da massa de óxidos de AF calcinado.

15RAF5B5MK	Água livre corrigida	Água combinada corrigida	Ca(OH)₂ corrigida	CaCO₃ corrigida	Cinzas totais corrigida
4W	24,74	21,30	0,00	8,24	53,80
1W	29,63	21,30	0,00	8,24	53,80
24h	52,92	9,22	0,00	8,41	52,68
4h	52,88	5,47	0,00	12,19	55,18
1h	52,04	4,48	0,00	11,69	56,98

Tabela A.11 – Teores de água livre, água combinada, desidroxilação do Ca(OH)₂ e descarbonatação do CaCO₃ presentes nas pastas de 15RAF10MK para diferentes tempos de hidratação, em percentual da massa inicial de cada amostra.

15RAF10MK	Água livre	Água combinada	Desidroxilação do Ca(OH)₂	Descarbonatação do CaCO₃	Cinzas totais
4W	8,48	14,12	0,00	3,39	69,35
1W	15,16	10,38	0,00	2,62	68,42
24h	25,70	4,79	0,00	2,49	65,01
5h	26,47	2,78	0,00	2,17	55,00
1h	27,55	2,94	0,00	0,93	57,00

Tabela A.12 – Teores de água livre, água combinada, Ca(OH)₂ e CaCO₃ nas pastas de 15RAF10MK para diferentes tempos de hidratação em percentual da massa de óxidos de AF calcinado.

15RAF10MK	Água livre corrigida	Água combinada corrigida	Ca(OH)₂ corrigida	CaCO₃ corrigida	Cinzas totais corrigida
4W	14,55	24,22	0,00	13,22	58,29
1W	26,36	18,05	0,00	10,35	57,51
24h	47,04	8,77	0,00	10,36	54,64
4h	57,26	6,01	0,00	10,67	46,23
1h	57,51	6,14	0,00	4,41	47,91