

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-PPGEM

ADIÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) EM PASTAS DE CIMENTO VISANDO  
VIABILIZAR A RECICLAGEM DE PÓS DE ACIARIA ELÉTRICA (PAE) NA  
CONSTRUÇÃO CIVIL

Feliciane Andrade Brehm

Tese para obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Antonio Cezar Faria Vilela  
Co-orientadores: Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes  
Prof<sup>a</sup> Dra. Denise Dal Molin

Porto Alegre, 2004

Você nunca pode ensinar nada a um homem;  
você pode apenas ajudá-lo a encontrar a resposta  
dentro dele mesmo.

Galileu Galilei

Aos meus pais e ao meu irmão,  
que mesmo de longe é o  
meu companheiro de todas as horas

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Antônio Cezar Faria Vilela pela orientação, confiança, estímulo.

Ao Prof. Carlos Alberto Mendes Moraes, pela amizade, pela importante contribuição, e pela confiança.

A Prof<sup>a</sup> Denise Dal Molin, pelo auxílio, pelas sugestões ao longo deste trabalho.

À Gerdau Aços Finos Piratini e Gerdau Riograndense pela disponibilidade de seu pessoal, particularmente ao Sr. Pedro Albert, Sr. Aldo, Sr. Everton Andrade e Elidiane Jaques dos respectivos laboratórios químicos destas indústrias, pelo auxílio técnico prestado.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e meu irmão, pelo amor, pelo incentivo e pelo apoio, incondicionais.

Ao Bruno Kreisburg Paulo pelo carinho, paciência e dedicação na etapa final deste trabalho.

A Giovanna Machado pelo apoio, pelas horas de trabalho em conjunto, sou grata principalmente pela tua amizade.

À Janaína Mendes Gonçalves pela parceria, auxílio, amizade e incentivo que em muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Wagner Vianna Bielefeldt e Daniel dos Anjos pela parceria, dedicação, paciência e incentivo em todos os momentos.

À Daniela Fernandes Graffitti, Eduardo Osório e José Ernesto Nadalon pelo apoio e amizade.

À Maria de Lourdes Ilha Gomes e Cláudia Alves pela amizade e colaboração.

Ao colega Paulo Schilling pela dedicação e amizade.

Aos bolsistas Juliana Pohlmann e Keila Djamyla, pelo apoio e dedicação que em muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos demais colegas do laboratório de Siderurgia pela cooperação.

A todos aqueles que, de qualquer forma, colaboraram para a realização deste trabalho, o meu sincero reconhecimento.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	X
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 Técnicas de Estudo.....	3
1.1 Espectrometria de absorção atômica.....	3
1.2 Difração de raios-x.....	3
1.2.1 Método de Rietveld.....	5
1.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	8
1.3.1 Mapeamento por raios-x característicos.....	10
CAPÍTULO 2 CARACTERIZAÇÃO DO PAE.....	11
2.1. Revisão bibliográfica.....	11
2.1.1 Geração do PAE e processos de reaproveitamento.....	11
2.1.2 Caracterização do PAE.....	14
2.2 Materiais e métodos.....	21
2.2.1 Metodologia de amostragem.....	21
2.2.2 Caracterização química.....	23
2.2.3 Caracterização física.....	25
2.2.4 Caracterização das fases cristalinas.....	26
2.2.5 Caracterização ambiental.....	27
2.3 Resultados e discussões.....	28
2.3.1 Caracterização química.....	28
2.3.2 Caracterização física.....	30
2.3.3 Caracterização das fases.....	31
2.3.4 Caracterização ambiental.....	35

2.4 Conclusões.....	37
CAPÍTULO 3 ADIÇÃO de ZnO À PASTAS DE CIMENTO.....	38
3.1. Revisão bibliográfica.....	38
3.1.1 Química do cimento.....	38
3.1.2 Adição de compostos de Zinco á pastas de cimento.....	40
3.2 Materiais e métodos.....	53
3.2.1 Moldagem das pastas contendo ZnO.....	53
3.2.2 Determinação do pH.....	55
3.2.3 Difração de raios-x.....	55
3.2.4 Refinamento dos resultados obtidos via DRX.....	56
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de dispersão de energia.....	58
3.3 Resultados.....	59
3.3.1 Determinação do pH.....	59
3.3.2 Difração de raios-X.....	59
3.3.3 Refinamento dos resultados obtidos via DRX.....	62
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Análise de micro-regiões por EDS....	67
3.3.5 Mapeamento por raios-x característicos.....	71
3.3.6 Modelo proposto a partir dos resultados obtidos nesse estudo.....	77
3.4 Conclusões.....	79
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Equação de Bragg.....	4
Figura 1.2 Parâmetro de rede de uma célula unitária.....	5
Figura 1.3 Componentes básicos de um MEV.....	9
Figura 2.4 Representação esquemática do sistema de despoeiramento.....	21
Figura 2.5 Metodologia usada para digestão do PAE.....	24
Figura 2.6 Micrografia de análise no MEV da amostra 05/01- CM2.....	32
Figura 2.7 - Micrografia da amostra 07/01- CM2.....	32
Figura 2.8 Difratoograma da amostra 63/11-CM+IU.....	33
Figura 3.9 Representação esquemática para a hidratação do cimento.....	39
Figura 3.10 Representação da dupla camada difusa onde se destacam a camada de Stern, a camada difusa e a solução.....	43
Figura 3.11 Concentrações relativas das espécies de Zn em função do pH.....	44
Figura 3.12 Possibilidades variadas de interação entre os elementos constituintes dos resíduos e o cimento.....	45
Figura 3.13 Modelo de carga dispersa para superfície de hidrozincato de cálcio cobrindo o C-S-H e (b) o modelo geral, apresentando a importância de íons de cálcio e a zona de influência dos aditivos orgânicos e inorgânicos.....	51
Figura 3.14 Difratoograma da amostra 4.....	60
Figura 3.15 Difratoograma da amostra 1.....	63
Figura 3.16 Difratoograma da amostra 3.....	64
Figura 3.17 Difratoograma da amostra 4.....	65
Figura 3.18 Micrografia de análise no MEV da amostra 1 (1 dia de idade) com análise pontual das fases 1, 2, 3 e 4 realizada no EDS .....	68
Figura 3.19 Micrografia de análise no MEV da amostra 2 (2 dias de idade) com análise pontual das fases 1, 2 e 3 realizada no EDS.....	69
Figura 3.20 Micrografia de análise no MEV da amostra 3 (4 dias de idade) com análise pontual da fase 1 realizada no EDS.....	69
Figura 3.21 Micrografia de análise no MEV da amostra 4 (7 dias de idade) com análise pontual das fases 1,2, 3,4,5,6,e 7 realizada no EDS.....	70

Figura 3.22 Mapeamento de raios-x característicos da amostra 1.....	72
Figura 3.23 Mapeamento de raios-x característicos da amostra 3.....	73
Figura 3.24 Mapeamento de raios-x característicos da amostra 4.....	74
Figura 3.25 Sobreposição da distribuição dos elementos Ca e Zn nas amostras 1, 3 e 4, com os prováveis compostos presentes nas diferentes.....	75
Figura 3.26 1º Etapa da hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.....	77
Figura 3.27 2º Etapa da hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.....	77
Figura 3.28 3º Etapa da hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.....	78
Figura 3.29 Modelo proposto para a hidratação das pastas de cimento contendo ZnO....	78



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Processos utilizados no mundo para tratamento do PAE.....	13
Tabela 2.2 Processos em estudo no Brasil para tratamento dos pós de aciaria elétrica.....	14
Tabela 2.3 Diferentes formas de expressão de resultados para análises químicas do PAE.....	15
Tabela 2.4 Reagentes e os respectivos compostos solubilizados.....	16
Tabela 2.5 Resultados analíticos da caracterização das fases cristalinas via DRX citados na literatura.....	19
Tabela 2.6 Resultados elementares obtidos para as amostras de PAE.....	28
Tabela 2.7 Resultados para análises de % de cloretos.....	29
Tabela 2.8 % dos elementos C e S presentes nas amostras.....	30
Tabela 2.9 Caracterização granulométrica das amostras.....	31
Tabela 2.10 Fases que compõem as amostras de PAE estudadas.....	34
Tabela 2.11 Resultados do ensaio de lixiviação da amostra 63/11-CM+I2 do PAE.....	36
Tabela 3.12 Composição das misturas estudadas.....	46
Tabela 3.13 Fases cristalinas identificadas via DRX nas misturas estudadas.....	46
Tabela 3.14 Influência da % Zn sobre a hidratação do C <sub>3</sub> S.....	47
Tabela 3.15 Fases detectadas via DRX em pastas de cimento contendo ZnO aos 28 dias de idade.....	49
Tabela 3.16 Características físicas e químicas do Cimento CPV-ARI.....	54
Tabela 3.17 Identificação das amostras analisadas.....	55
Tabela 3.18 Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra 1.....	57
Tabela 3.19 Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra 3.....	57
Tabela 3.20 Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra 4.....	57
Tabela 3.21 Determinação do pH.....	59
Tabela 3.22 Fases presentes nas amostras nas diferentes idades.....	60
Tabela 3.23 Fases detectadas via DRX e refinamento de Rietveld, nas amostras 1, 3 e 4.....	66

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

$\lambda$  - comprimento de onda da radiação incidente

$\theta$  - o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra

$\Sigma$  - Somatório

$\lambda^2$  - é um valor constante

a/c – Relação água/cimento

AA – Espectrometria de Absorção Atômica

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

$C_2S$  -  $2CaO.SiO_2$

$C_3A$  -  $3CaO.Al_2O_3$

$C_3S$  -  $3CaO.SiO_2$

CH -  $Ca(OH)_2$

CPV-ARI - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

C-S-H -  $3CaO.SiO_2.3H_2O$

D – distância interplanar

$d_{hkl}$  - valores discretos dos espaçamentos dos planos

DRX – Difração de Raios-X

EDS – *Energy Dispersive Spectrometry* (Espectrometria por Energia Dispersiva)

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

FEA – Forno Elétrico a Arco

$I_{(cal)}$  - intensidades calculadas

$I_{(obs)}$  - intensidades observadas

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia

ICP/AES – Inductively Coupled Plasma by Atomic Emission Spectrometry

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Estado de São Paulo

IRB - Indexação das Reflexões de Bragg

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MR – Método de Rietveld

n - número inteiro na equação de Bragg que define a ordem de difração.

NBR – Norma Brasileira

NIST - [\*National Institute of Standards and Technology\*](#).

PAE – Pó de Aciaria Elétrica

PF – Programa FullProff

pH - Potencial Hidrogeniônico

ppm – parte por milhão

$R_B$  - fator de Bragg

RE – Refinamento Estrutural

$R_p$  - fator de perfil

TRC – Tubos de Raios Catódicos

WAXD - *Wide Angle X-ray Diffraction* (difração de raio-x em alto ângulo)

Y - direção de fluxo, (plano ZX)

## RESUMO

O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo sólido perigoso gerado durante o processo de fabricação do aço. Devido ao grande volume gerado, de 12 a 14 kg por tonelada de aço fabricado, faz-se necessário o estudo de alternativas de reciclagem do mesmo. A caracterização química, física e de fases é etapa fundamental para avaliar a viabilidade de reciclagem deste resíduo. Uma das alternativas de reciclagem do PAE é a adição deste resíduo na fabricação de artefatos para a construção civil. Entretanto, esta adição retarda o início das reações de hidratação dos artefatos, dificultando seu uso. Esse retardo é atribuído aos compostos de zinco (Zn) presentes no resíduo.

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira etapa foi realizada a caracterização química, física e de fases. Os resultados analíticos indicam que o PAE possui um tamanho médio de partícula que possibilita sua adição na produção de artefatos de cimento. Em relação às fases cristalinas as amostras de PAE estudadas contêm:  $ZnFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$ ,  $SiO_2$  e  $ZnO$ .

Na segunda etapa deste trabalho, o  $ZnO$ , uma das formas cristalinas do Zn detectadas no PAE, foi adicionado em pastas de cimento. O objetivo desta etapa foi estudar os fenômenos relacionados ao início das reações de hidratação destas pastas. Essas amostras foram analisadas via Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mapeamento por raios-x característicos em diferentes idades (1, 2, 4, 7 e 14 dias), a fim de rastrear os fenômenos ocorridos durante a hidratação das pastas de cimento.

Os resultados obtidos nesta segunda etapa indicam que no primeiro momento antes da hidratação (1 dia) o Zn apresentava-se na forma de  $ZnO$ . A partir do quarto dia observa-se a formação de uma nova fase contendo Zn:  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$  e, sugerindo a transição de Zn na forma de óxido para hidróxido. Isto se torna mais evidente no sétimo dia, onde é possível constatar que as reações de hidratação aconteceram (pasta totalmente endurecida), pois neste caso, o Zn é encontrado somente na forma de hidróxido. A formação do composto  $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$  permite que as reações de hidratação da pasta de cimento contendo Zn sejam efetivadas.

O trabalho finaliza com a apresentação de um modelo onde se busca explicar o fenômeno observado durante a execução do mesmo.

## ABSTRACT

The Electric Arc Furnace Dust (EAFD) is a hazardous solid waste formed in the steel-making process. For each ton of steel, 12-14 kg of EAFD are generated, and the study of alternatives for recycling it becomes a need. The chemical, physical and phase characterization of the material is the initial step to evaluate the feasibility of recycling this residue. One recycling strategy for EAFD is to add the residue in the manufacture of civil construction concrete artifacts. However, this addition delays the commencement of the hydration reactions in concrete, making its use difficult. This retardation is attributed to zinc (Zn) compounds present in the residue.

This work was developed in two stages. In the first one, the chemical, physical and phase characterization tests were executed. Analytical results indicated that the EAFD presents an average particle size that makes possible its addition in the production of concrete artifacts. In relation to the crystalline phases, the studied EAFD samples contained  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ .

In the second stage of this work,  $\text{ZnO}$ , one of detected crystalline forms of Zn in the EAFD, was added to cement pastes. The aim of this stage was to study the phenomena involved in the commencement of the hydration of these pastes. These samples were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-rays mapping in different ages (1, 2, 4, 7 and 14 days), in order to track the phenomena occurred during the hydration of the cement pastes.

The results obtained in the second stage indicate that at the first day (before the hydration), zinc was present as  $\text{ZnO}$ . From the fourth day, the formation of a new Zn-bearing phase -  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - was noticed, suggesting the transition from an oxide phase to a hydroxide phase. This effect became more evident in the seventh day,

where it was possible to evidence that the hydration reactions had taken place (the cement paste was totally hardened), since the only Zn-containing phase is the hydroxide. The formation of  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  allows that the hydration reactions in the cement pastes were accomplished.

A model to explain the hydration behavior observed is also presented.

## INTRODUÇÃO

O Pó de Aciaria Elétrica (PAE) é um resíduo sólido gerado a partir da coleta, via sistema de despoeiramento, dos particulados presentes junto às emissões liberadas pelo Forno Elétrico a Arco (FEA) durante a produção do aço. É classificado, de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 1987), como resíduo sólido perigoso – classe I. A Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul - FEPAM - exige que este resíduo seja estocado em local adequado, ou seja, local coberto protegido das intempéries. Devido à grande quantidade gerada, de 12 a 14 toneladas de PAE por dia de aço fabricado, torna-se prioritário que se estude alternativas de reciclagem do mesmo, em vez de dispô-lo em aterros industriais.

Em nível mundial os processos utilizados para a sua reciclagem externa focam na recuperação do zinco (Zn) contido no PAE. O percentual deste elemento no PAE vem crescendo ao longo dos anos devido a que este metal vem sendo cada vez mais usado no setor siderúrgico em processos de galvanização dos aços. Ao reutilizar a sucata galvanizada, o Zn evapora durante o processo de fusão, ficando retido no PAE.

No Brasil, a reciclagem de sucata galvanizada está em fase de expansão. O PAE gerado ainda contém baixo teor de Zn, tornando inviáveis economicamente os processos de reciclagem utilizados em nível mundial.

A caracterização química, física e de fases de um resíduo sólido é etapa fundamental para avaliar a viabilidade de reciclagem. Além disso, os resultados devem contribuir para possibilitar um melhor controle na sua geração durante a fabricação do aço e avaliar sua homogeneidade, no sentido de valorizá-lo como possível subproduto em aplicações externas.

Uma das alternativas de reciclagem do PAE é a adição deste resíduo na fabricação de artefatos à base de cimento para a construção civil. Esta adição retarda o início das reações de hidratação do cimento nos artefatos (Leite et al, 2000; Vargas, 2002), dificultando seu uso. Esse retardo é atribuído aos compostos de Zn presentes no resíduo, onde se pode citar: zincita (ZnO) e franklinita (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) presentes no resíduo (Brehm et al, 2001). Vários autores têm estudado os efeitos de compostos de Zn quando adicionados a pastas de cimento, apresentando o fenômeno de forma controversa (Arliguie; Grandet, 1990; Mollha et al, 1995; Hamilton; Sammes, 1999)

O presente estudo tem dois objetivos centrais: caracterizar as amostras de PAE para determinar a presença e o teor dos compostos de Zn e estudar os fenômenos

relacionados ao atraso do início das reações de hidratação, quando um destes compostos (ZnO), é adicionado a pastas de cimento.

Assim sendo, a tese foi dividida em três capítulos distintos:

**Capítulo 1:** TÉCNICAS DE ESTUDO - breve descrição das técnicas utilizadas durante todo o estudo.

**Capítulo 2:** CARACTERIZAÇÃO DO PAE - caracterização química, física e de fases das amostras de PAE estudadas.

**Capítulo 3:** ADIÇÃO DE ZnO ÀS PASTAS DE CIMENTO - avaliação dos fenômenos responsáveis pelo retardo no início das reações de hidratação das pastas de cimento quando ZnO é adicionado. Espera-se assim, propor um modelo para a hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.

## **CAPÍTULO 1 - TÉCNICAS DE ESTUDO**

As técnicas analíticas usadas durante as duas etapas deste trabalho, caracterizar o PAE e o estudo do desenvolvimento das reações de hidratação das pastas de cimento contendo ZnO, foram descritas sucintamente no transcorrer deste capítulo. Optou-se por apresentá-las neste capítulo, e não como tradicionalmente é feito no item materiais e métodos, com o intuito de facilitar um melhor entendimento dos capítulos subseqüentes, já que trata-se de uma tese de caráter multidisciplinar.

### **1.1 Espectrometria de absorção atômica (AA)**

Na espectrometria de absorção atômica uma pequena porção da amostra é introduzida na chama onde a mesma é desolvatada, vaporizada e atomizada. O uso desta solução permite uma distribuição uniforme e a introdução de uma porção representativa da amostra através da chama (Willard, 1981).

Se a energia de comprimento de onda adequado atinge um átomo livre, no estado gasoso e fundamental, o átomo pode absorver energia através da passagem para um estado excitado. A energia requerida para isso é suprida por uma lâmpada de cátodo oco que emita os comprimentos de onda específicos que possam ser absorvidos pelo elemento de interesse.

A técnica de absorção atômica baseia-se no fato de que o número de átomos do elemento de interesse, presentes no caminho óptico, será diretamente proporcional à absorção atômica registrada no comprimento de onda que o identifica. Essa absorção é medida pela diferença do sinal transmitido na presença e na ausência do mesmo. Trata-se de uma técnica eminentemente quantitativa (Skoog; West; Holler1982).

Apesar de ser uma técnica que requer digestão da amostra, esta determina com sucesso grande quantidade de elementos, apresenta alta sensibilidade (pode determinar elementos em concentração da ordem de partes por milhão - ppm), e oferece grande seletividade, rapidez e conveniência.

### **1.2 Difração de raios-X**

O princípio da difração por raios-x (DRX) pelos cristais resulta de um processo em que os raios-x são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda (dispersão coerente ou de Bragg). O feixe difratado é produzido



por espalhamento só apresentando máximos quando algumas condições geométricas, expressas pela Lei de Bragg, são satisfeitas.

A DRX é caracterizada por um fenômeno de variação da intensidade em diferentes ângulos de espalhamento. A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas espalhadas. Se estas ondas estão em fase, diz-se que esta posição de contagem do aparato experimental gera um pico difratado. Se um feixe de raios-x atingir um plano de átomos, estes difratam raios-x em duas direções principais. Estas direções correspondem, respectivamente, a do prolongamento do feixe incidente e a da reflexão pelo plano. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar,  $d$ , constante. Qualquer face do cristal corresponde a um plano (hkl), e o arranjo completo seria um conjunto de planos paralelos ao primeiro. Se dois (ou mais) planos forem considerados, as condições para o espalhamento em fase vão depender da diferença de caminho percorrido pelo feixe de raios-x (Figura 1.1), certamente o caminho será maior para o plano inferior.

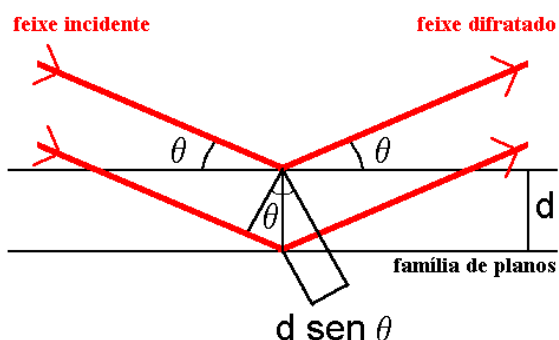


Figura 1.1 - Equação de Bragg.

Para ambos os planos espalharem-se em fase, a diferença de caminho  $\Delta$  deve ser um número inteiro de comprimentos de onda, isto é,  $n\lambda$ , em que  $n$  é o número inteiro. Essa condição é descrita pela lei de Bragg (1.1).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

Em que  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$ , a distância interplanar; e  $\theta$  é o ângulo entre feixe incidente e o plano da amostra. O máximo de difração ocorrerá quando a lei de Bragg for satisfeita.

Quando um cristal espalha raios-x, cada máximo do feixe difratado constitui uma reflexão associada a um conjunto de planos (hkl) de acordo com a equação de Bragg. As propriedades de simetria da estrutura cristalina de um dado material definem o grupo espacial ao qual ele está associado. Isso irá definir os conjuntos de planos hkl existentes

no material, que por sua vez apresentará uma família de reflexões centradas nos ângulos  $\theta_{hkl}$ , mais conhecidos como ângulos de Bragg (Cullity, 1967; Segmüller, 1987).

A equação de Bragg pode ser escrita na forma de:

$$\theta = \text{sen}^{-1}\left(\frac{\lambda}{2} \cdot \frac{n}{d_{hkl}}\right) \text{ ou } \theta = \text{sen}^{-1} n\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) \quad (1.2)$$

onde,

$\lambda/2 =$  é um valor constante;

$n =$  valores inteiros definidos;

$d_{hkl} =$  valores discretos dos espaçamentos dos planos;

$\theta =$  o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra.

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais: grupo espacial (que definem as famílias hkl) e parâmetro de rede (que definem as distâncias interplanares). A figura 1.2 é a ilustração de uma célula unitária.

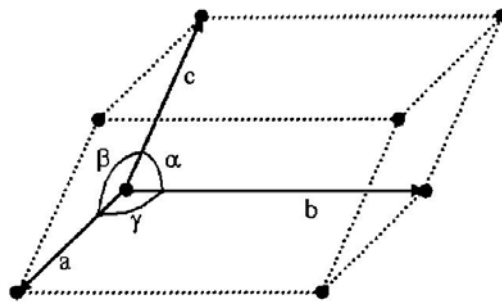


Figura 1.2 - Parâmetro de rede de uma célula unitária.

Um composto pode ser identificado comparando os espaçamentos interplanares e as intensidades dos picos da amostra com os padrões de DRX. Embora métodos de difração sejam usados para análise quantitativa, é mais usual a sua utilização na identificação qualitativa de fases cristalinas (Sibilla, 1988).

A DRX é um método rápido e preciso para identificar as fases cristalinas de um material. É uma análise considerada como a “impressão digital” de um composto cristalino, onde também os componentes de uma mistura podem ser identificados individualmente (Willard, 1981).

Para tratar os dados obtidos via técnica de DRX, o método de Rietveld foi utilizado.

#### 1.2.1 Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) (Rietveld, 1967, 1969) foi proposto como alternativa ao método das intensidades integradas, que consideravam os picos difratados

individualmente. Os principais problemas do método das intensidades integradas estão relacionados com as reflexões superpostas e conseqüente perda de informações por não levar em conta as formas dos respectivos picos. O MR considera todo o conjunto dos picos do difratograma, além de levar em conta os detalhes dos perfis destes e conseguir, de uma forma mais qualificada, separar as contribuições dos picos superpostos. O MR pode ser aplicado a estruturas nucleares e magnéticas.

No final da década de 1960, o MR era aplicado apenas a difratogramas gerados a partir da difração de nêutrons. Somente em 1977, o método foi utilizado para o refinamento de difratogramas de raios-x (Young; Mackie; Dreele, 1977). Uma adaptação foi necessária, pois o aparato e o procedimento experimental são diferentes dos usados na difração de nêutrons, resultando em picos com formatos diferentes. Desde então o método vem sendo rotineiramente usado para caracterização estrutural.

O MR consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados.

O que o MR define são as equações que calcularão as intensidades e formas dos picos da curva teórica.

Os parâmetros inicialmente informados são refinados ou “melhorados” interativamente através de um processo cuja convergência resulta no ajuste da curva teórica.

### ***Ajustes Matemáticos***

Existem duas categorias de ajuste de um padrão de difração. Uma delas, refinamento estrutural (RE), também chamado refinamento Rietveld, que leva em conta toda estrutura cristalina do composto estudado. Para isto, deve-se partir de um modelo cristalino que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado é gerado com base neste modelo. Através do RE é possível o refinamento de parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas. Em uma análise mais profunda, é possível determinar o tamanho de grão da amostra e fazer a quantificação de múltiplas fases (Young; Mackie; Dreele, 1977).

A segunda categoria de ajuste é o das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB). Para esse tipo de procedimento,

basta que se saiba os parâmetros de rede e o grupo espacial do composto, suficientes para a indexação das reflexões de Bragg no padrão de difração.

A seguir, será realizada uma descrição dos diversos parâmetros envolvidos no ajuste das posições dos picos difratados, tendo como base os trabalhos de Rietveld, 1967; Rietveld, 1969; Young; Mackie; Dreele, 1977; Thompson; Cox; Hastings, 1987 para o caso da difração de raios-x em alto ângulo (WAXD). Estes parâmetros podem ser encontrados em maiores detalhes na dissertação de mestrado de Kinast, 2000.

### ***Requerimentos Experimentais***

Para realização de análise Rietveld, três condições experimentais são essenciais. São elas:

1. O intervalo angular de contagem deve ser grande (ex.:  $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ ), possibilitando ao método precisão na determinação dos fatores de temperatura envolvidos.
2. O passo angular deve ser pequeno (ex.: entre  $0,01^\circ$  e  $0,02^\circ$  em  $2\theta$ ), possibilitando boa definição dos perfis dos picos difratados e a consequente precisão na determinação de parâmetros que dependem de posição e forma dos picos no padrão de difração.
3. A boa qualidade de um padrão de difração também depende do tempo de contagem por passo angular e o uso de fendas e monocromadores adequados.

### ***Forma e Intensidade do Pico***

A forma do pico também é chamada de perfil do pico difratado. É a distribuição dos pontos em torno da posição de Bragg.

Inicialmente, Rietveld considerou a forma gaussiana para os picos difratados por nêutrons, obtendo bons resultados. No caso da difração de raios-x essa não é uma boa aproximação. Existem diversos trabalhos com o objetivo de encontrar a forma ideal para a descrição dos perfis dos picos difratados (Thompson; Cox; Hastings, 1987). Uma das funções mais usadas, e que apresenta bons resultados, é a função pseudo-Voigt. Essa função é a combinação linear das funções gaussiana e lorentziana.

### **FullProf**

O Programa FullProf (PF) é usado para realizar refinamentos de Rietveld, através de padrões gerados por difração de nêutrons ou raios-x, coletados com passo de contagem constante em  $2\theta$ . Outra possibilidade é realizar a indexação das reflexões de Bragg (RB) de um padrão, ajustando o perfil, sem conhecimento da estrutura completa.

Rodriguez; Carbajal (1998) é o autor do PF, baseado no código original provido por Wiles (Wiles et al, 1981). Diversas são as vantagens do PF, entre as quais destacam-se a escolha de uma função de linha (Gaussiana, Lorentziana, Lorentzianas Modificadas 1 e 2, pseudo-Voigt, Pearson-VII ou Thompson-Cox-Hastings) diferente para cada fase. Além disso, o PF realiza refinamentos em dados difratados por nêutrons ou raios-x, sendo capaz de refinar um sistema de múltiplas fases, no máximo oito, entre outras vantagens.

Para avaliação da qualidade destes ajustes matemáticos foi utilizado o fator de perfil  $R_p$ , que avalia os ajustes ponto a ponto da curva e o fator de Bragg levando em conta as contagens calculadas e medidas,  $R_B$  que avalia os ajustes das áreas levando em conta as intensidades de cada um dos picos (Carbajal, 2003). Os valores de  $R_p$  e  $R_B$  são obtidos de acordo com a equação 1.3 e a equação 1.4, para o cálculo do difratograma total e para o cálculo de cada fase cristalina, respectivamente.

$$R_p = 100 \frac{\sum |Y_i(obs) - Y_i(calc)|}{\sum |Y_i(obs)|} \quad (1.3),$$

$$R_B = 100 \frac{\sum |I(obs) - I(calc)|}{\sum |I(obs)|} \quad (1.4),$$

onde  $I(obs)$  e  $I(calc)$  são as intensidades observadas e calculadas.

### **1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste basicamente em: coluna ótica, câmara de amostra, sistema a vácuo, controle eletrônico, sistema de imagem.

Na figura 1.3, pode-se verificar os componentes básicos de MEV.

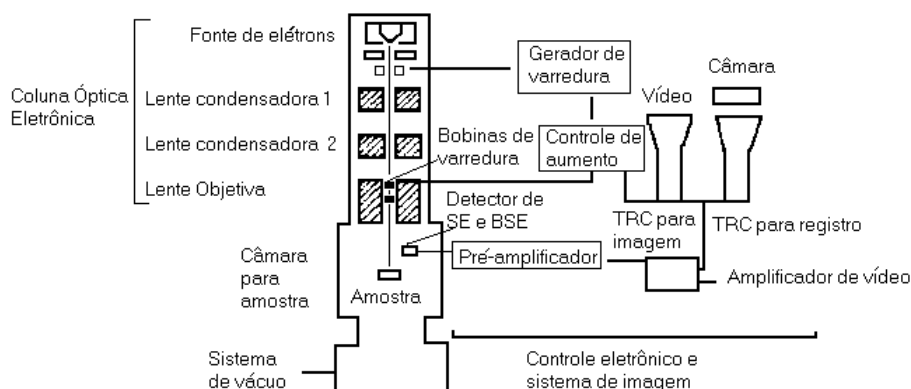


Figura 1.3 - Componentes básicos de um MEV.  
Fonte: Machado (2002)

A primeira necessidade do MEV é uma fonte de iluminação, para a qual é necessário um filamento, geralmente de tungstênio, o qual quando aquecido emite um feixe de elétrons.

O feixe passa através de um orifício e depois através de lentes eletromagnéticas que vão focalizá-lo na amostra. Para que este feixe passe livremente pela coluna do MEV é necessário um bom vácuo. A pressão na câmara é de aproximadamente  $10^{-6}$  torr ou menor.

Em geral, o sistema de lentes é composto de duas lentes condensadoras e uma objetiva, onde normalmente a lente condensadora apresenta distância focal automática, e a lente objetiva é ajustável para focalizar o feixe sobre a superfície da amostra.

Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado em um ponto da amostra, causando emissão de elétrons com grande espalhamento de energia que são coletados por um detector e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é usado para modular a intensidade do feixe de elétrons em Tubo de Raios Catódicos (TRC).

Para formar a imagem em um MEV, um detector adequado deve ser empregado para converter a radiação de interesse em um sinal elétrico, o qual deve passar para a cadeia de ampliação, indo então prover a modulação da intensidade nos anteparos de visualização e registro dos TRC. Neste terminal são registradas diferentes informações para cada tipo de imagem eletrônica, podendo o MEV apresentar tantos detectores quantos forem necessários adicionar. Os mais utilizados são o detector de elétrons secundários, responsável pela imagem no MEV, e o detector de elétrons retroespalhados, responsável pela parte de composição por contraste químico. A análise

no modo EDS (Espectrometria por Energia Dispersiva) possibilita a observação de todo o espectro de raios-x de modo simultâneo, permitindo uma análise qualitativa rápida dos principais elementos presentes na região analisada.

### 1.3.1 Mapeamento por raios-x característicos

Outros sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons com o material também podem ser utilizados para formar imagens. Assim, se um detector de raios-x é acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, com um dispositivo para a separação dos fótons por energia ou por comprimento de onda, é possível realizar análises pontuais, em uma escala micrométrica e submicrométrica, identificando os componentes por sua composição química. Além disso, é possível mapear os raios-x característicos de um elemento, produzindo imagens cujo contraste é resultado das diferenças locais de quantidade do elemento mapeado. Imagens de raios-x característicos de diferentes elementos podem, ainda, ser combinadas para identificar os compostos. Essa técnica, que tem sido referida como mapeamento por raios-x característicos, permite identificar os constituintes e avaliar sua distribuição em uma região analisada de um material com base na sua composição química (Goodhew; Humphreys, 1988).

## **CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO DO PAE**

### **2.1. Revisão bibliográfica**

#### **2.1.1 Geração do PAE e processos de reaproveitamento**

Segundo Huber et al (1999), o PAE pode ser gerado pelos seguintes mecanismos:

- volatilização dos metais não ferrosos;
- vaporização do ferro abaixo do arco;
- expansão das bolhas de CO (monóxido de carbono) que, conseqüentemente, ejetam pequenas bolhas de metais;
- arraste de partículas sólidas.

Os aços podem ser classificados de três modos diferentes (Chiaverini, 1988):

- 1) de acordo com a composição química;
- 2) de acordo com a estrutura;
- 3) de acordo com a aplicação.

Para facilitar o entendimento, somente a classificação de acordo com a aplicação será utilizada durante esse estudo.

As amostras de PAE analisadas provêm de uma usina siderúrgica - Gerdau Aços Finos Piratini, situada em Charqueadas, RS - que possui como característica a produção de aços chamados especiais. Nesta usina são produzidas várias qualidades de aços, como:

- Aços para construção mecânica: aqueles em que estão presentes o C e os elementos Mn, Si, P e S, nos teores normais. Esses podem ser classificados em aços-liga de alto, médio e baixo teor de liga.
- Aços inoxidáveis: possuem elevados teores de Cr ou Cr-Ni.
- Aços ferramentas: caracterizados por alta dureza à temperatura ambiente. Apresentam elementos de liga, em teores elevados, tais como W, Cr, V, Mo, Co e outros.

De acordo com dados do INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (2004), a produção mundial de aço bruto no ano de 2003 foi de 964 milhões de toneladas. No Brasil, a produção de aço bruto foi em torno de 31 milhões de toneladas, o que representa 3,2% da produção mundial. Nesse ano, a produção de aço via FEA foi de 6,5 milhões de toneladas.



O INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA (1996) cita os coeficientes de geração de PAE entre 1 e 2% da produção de aço, tanto para a produção de aço carbono como para aço inoxidável. No Brasil são gerados, em média, 1,48% de PAE por tonelada de aço produzido, índice semelhante ao encontrado nos EUA (1,7%), Canadá (1,5%), Japão (1,8%) e Itália (1 a 1,4%), porém com teor médio de zinco de aproximadamente 10%, inferior à média internacional, situada na faixa de 15 a 25% de zinco.

Os teores de zinco no PAE nacional são bastante distintos daqueles dos EUA, Japão e Europa, em função, basicamente, da qualidade da sucata utilizada.

De forma geral, e em especial em países desenvolvidos, os processos de tratamento do PAE utilizados visam, principalmente, recuperar o Zn. Isso se deve ao fato de nos últimos 40 anos esse elemento ser usado progressivamente no processo de galvanização dos aços ao carbono. Ao se reutilizar a sucata proveniente desses aços, o Zn contido nela é evaporado durante a fusão (Ponto de Ebulição 907°C), passando praticamente todo para o PAE. Traços desse elemento podem permanecer no aço e na escória (Al-Zaid; Al-Sugair; Al-Negheimish, 1997)

No caso de processo de fabricação de aço via aciaria elétrica, os pós podem ser classificados de duas formas, segundo a quantidade de zinco:

- pós com altos teores de zinco (acima de 15% de Zn);
- pós com baixos teores de zinco (abaixo de 15% de Zn).

Para que os processos de recuperação de Zn sejam economicamente viáveis, é necessário que os pós contenham altos teores de Zn (Yamada; Itaya; Hara, 1998). Na tabela 2.1 são apresentados alguns processos utilizados no mundo para tratamento de PAE.

Tabela 2.1 - Processos utilizados no mundo para tratamento do PAE

<b>Processo</b>	<b>País</b>	<b>Princípio</b>	<b>Produtos</b>
St JOE (Hanewald,1992)	EUA (comercial)	Redução seletiva dos óxidos dentro de um ciclone de fusão	Fe, Zn e Pb
Lixiviação com soda caústica para PAE (Strohmeier,1992)	Turquia	PAE+NaOH	Zn e Pb
Enviropas (Olper, 1995)	África do Sul (comercial)	Redução seletiva de óxidos a alta temperatura em presença de carbono.	ZnO e Pb
Waelz (Al-Zaid; Al-Sugair; Al-Negheimish, 1997)	Desenvolvido na Alemanha (comercial)	pó+agente redutor+fundentes	ZnO contaminado por Pb+halogênios+produto rico em Fe
Processo hidrometalúrgico para produção de Zn (Mantovani; Takano; Cavallante,1998)	Singapura	PAE+água+NaOH+solução alcalina	Zn e Pb
ZIA (Youcai; Stanforth, 1999)	EUA	Forno vertical +retorta	Zn metálico
INMETCO (Mordogam et al, 1999)	USA (comercial)	PAE (aço inoxidável) + material carbonáceo	Pb, Zn, Fe e Fe-Cr-Ni
HTR (Pisciella et al, 1999).	Japão (comercial)	Redução seletiva	Zn e Pb
IMS (Pisciella et al, 1999).	Japão (comercial)	Redução em fornos elétricos dos óxidos dos pós	Fe, Zn
RHYOHO (Pisciella et al, 1999).	Japão (comercial)	Processo eletroquímico	Concentrado de Zn
Redução do PAE por plasma (Southwick, 1999)	Canadá	PAE+reductor(CO <sub>2</sub> )+plasma (24KVA)	Zn, Pb, Cd e escória
EZINEXX (Nolasco; Tenório, 2000)	Itália (comercial)	PAE+eletrólito fraco+ agente redutor (carvão mineral)+carepa de laminação	Zn, Fe, Pb e metais alcalinos
Processo Fusão redução (Best; Pickles,2000)	Japão	PAE+agente redutor (coque)	Zn e Fe
PRIMUS (Roth et al, 2001)	Luxemburgo (planta piloto)	Minério de ferro+carepa de laminação+PAE+lama BF/BOF+lama oleosa+carvão	Zn, Pb, Cl, Na, K e Fe

Analisando a tabela 2.1, nota-se que o principal objetivo dos processos é a recuperação de zinco, devido ao alto valor agregado que este metal representa para a indústria. Em muitos países, Turquia, por exemplo, o PAE é usado como substituto do minério de Zn necessário para a fabricação do aço, evitando, assim, que seja realizada a importação deste minério (Best; Pickles, 2000).

No Brasil, a geração de sucata zincada é mais baixa que no resto do mundo, portanto a sucata utilizada para produção de aço possui baixos teores de Zn, inviabilizando o uso das tecnologias comercializadas mundialmente. Além disso, há exploração de minério de Zn no país, que é atualmente, mais viável que a reciclagem deste elemento.

Na tabela 2.2 são apresentados os principais estudos realizados, no Brasil, para tratamento de PAE.

Tabela 2.2 - Processos em estudo no Brasil para tratamento dos pós de aciaria elétrica

<b>Estudo</b>	<b>Princípio</b>	<b>Reaproveitamento</b>
IPEN/IPT (Ortiz, 1997)	Pó+ ligante	Matéria-prima do alto-forno.
UFRGS (Brehm, et al, 2001)	Pó+ cimento	Blocos de pavimentação.
UFRGS (Gonçalves, 2004)	Pó + agente redutor (carvão)	Matéria-prima do forno elétrico a arco
EPUSP (Nolasco; Espinosa; Tenório, 2000)	Pó briquetado	Matéria-prima do forno elétrico a arco.
EPUSP (Mantovani; Takano, 1996)	Pó+agente redutor (carvão mineral) + aglomerante (cimento Portland)	Auto-redução para produção de ferro primário e concentração de Zn.
EPUSP (Takano; Mourão, 2001)	Pó+agente redutor (carvão)+escória de alto forno.	Auto-redução para produção de ferro primário e concentração de Zn.

NOTA: IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas  
EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Analisando-se a tabela 2.2, nota-se que, no Brasil, também as propostas de reciclagem do PAE, na sua maioria, visam o retorno deste resíduo ao processo para a recuperação do ferro ou sua adição como matéria-prima em outros processos.

### 2.1.2 Caracterização do PAE

Os elementos químicos que compõem o PAE em estudo podem ser provenientes da sucata (a grande maioria), das injeções dos finos de coque (C), do escorificante (Ca), do ferro-gusa (Fe e C), ferro-ligas (Fe-Cr, Fe-Si) ou do refratário (Al, Mg) utilizados durante o processo de fabricação dos aços.

Além dos elementos C, Ca, Fe, Cr, Si, Al e Mg, amostras de PAE analisadas indicaram, na sua composição química elementar, Na, S, Cl, K, Mn, Zn, Ni, Mo, Sn e O (Brehm et al, 2001).

A caracterização química, física e de fases cristalinas é a etapa inicial e de controle para a reciclagem.

### Caracterização química

Na tabela 2.3 é possível observar as diversas formas como são expressos os resultados da caracterização química das amostras de PAE.

Tabela 2.3 - Diferentes formas de expressão de resultados para análises químicas do PAE

Composição (% massa)	Strohmeier; Bonestell (1996).	Hara et al (1998).	Pickels; Donald (1996)	Gudenau et al (1998)	Mantovani; Takano (1996)	Pelino et al (2002).	Qixing Yang; Börje Gustafsson (2003)	Masud; Abdel (2002)	Gonçalves (2004)
Zn	22-24	27,7	24,8	0,1-5,0	2,40		21,5		9,24
Pb	45	3,22	3,22	0,05-1,0	0,18		0,157		
Cd	0,03-0,1		714 ppm						
Cu	0,2-0,4			0,01					
Sn	0,2-0,3								
As	0,04-0,08								
S	1,8-2,2		4000 ppm				0,113	1,8	
F	0,2-0,4		2550 ppm						
Cl	1-1,5		4,05						
C	1-2	3,33	0,94	20-30	2,25			3,3	
Cr							0,698		2,90
Mo							0,538		
<b>Fe</b>		<b>25</b>	<b>16,55</b>	<b>25-35</b>	<b>53,00</b>				<b>48,96</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>					<b>75,78</b>	<b>52,82</b>	<b>40,3</b>	<b>41,3</b>	
<b>FeO</b>	<b>26-30</b>								
Mn			1,55						
MnO	4-5				2,97	5,33		3,3	
MnO <sub>2</sub>							2,55		
Ca			11,5						3,28
CaO	6-7	2,16			8,67	7,50	8,31		
MgO	2,5-3,0				1,31	5,21	6,58	7,9	
Mg									1,65
BaO	~ 0,01							3,9	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4-0,6	2,09			1,13	0,65	0,436	1,1	
SiO <sub>2</sub>	3-3,5	2,78			4,73	5,94	5,96	4,8	
Na <sub>2</sub> O	1,5-1,9					0,91	0,417		
K <sub>2</sub> O	1,2-1,5					1,01	0,475		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1,12			
ZnO						13,80		24,5	
CuO						0,18		0,2	
NiO						0,08			
PbO						0,48		2,4	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							0,0297		

Analisando-se a tabela 2.3, pode-se observar que os resultados analíticos, para os mesmos elementos químicos, são expressos de formas diferentes. Como exemplo, é possível citar o elemento Fe. Para este elemento, os resultados são expressos de três formas diferentes: Fe (elementar), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e FeO. Nos laboratórios analíticos da indústria siderúrgica, os resultados normalmente são expressos na forma dos óxidos mais estáveis do elemento analisado, sendo que normalmente as técnicas utilizadas para análise fornecem resultados elementares. Essa prática, no caso da análise de PAE, leva à expressão errônea dos resultados em termos da forma como os elementos analisados se encontram na amostra. Os resultados obtidos via técnica de DRX para diversas amostras

deste resíduo (Kanari et al, 2002; Dominguez; Ullmann, 1996; Xia; Pickles,1999) mostram que, na maioria das vezes, as fases que compõem o PAE não são os óxidos mais estáveis dos elementos encontrados na análise química elementar. Youcai; Stanforth (2000), Al-Zaid; Al-Sugair; Al-Negheimish (1997) e Gonçalves (2004), por exemplo, expressam os resultados da caracterização química na forma elementar em seus trabalhos.

A etapa primordial para determinar a composição química é a digestão da amostra, que é o processo pelo qual a amostra sólida é solubilizada, tornando-se líquida. A amostra solubilizada pode ser analisada por métodos analíticos tais como: absorção atômica (AA) e espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). Esse procedimento é responsável, em grande parte, pela obtenção de resultados analíticos confiáveis, que exige uma digestão completa da amostra.

Normalmente, o ataque ácido (Harris,1991) é o mais indicado para a dissolução de amostras como o PAE. Os principais reagentes utilizados para a digestão do PAE e os compostos solubilizados, respectivamente, estão listados na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Reagentes e os respectivos compostos solubilizados (Skoog; West, 1982)

Reagente	Compostos solubilizados
HCl (ácido clorídrico)	Ataca a maioria dos óxidos metálicos
HNO <sub>3</sub> (ácido nítrico)	Ataca óxidos metálicos, exceto Cr e Al
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ácido sulfúrico)	Aquecido, ataca metais e óxidos metálicos
HF (ácido fluorídrico)	Ataca os compostos que contém Si
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (peróxido de hidrogênio)	Promove a oxidação do material orgânico

Como após essa 1<sup>a</sup> etapa ainda resta uma amostra não dissolvida, deve ser realizada a fusão mediante a adição de um material fundente, em uma segunda etapa. Essa adição é um recurso drástico utilizado em casos de muitos materiais - silicatos naturais e artificiais, alguns óxidos minerais e certas ligas de aço - que não podem ser convenientemente atacados por via úmida. Existem vários tipos de fusões (Ohlweiler,1981):

- a) fusões alcalinas, com carbonatos, hidróxidos e boratos alcalinos;
- b) fusões alcalinas oxidantes, com peróxido de sódio ou misturas de carbonato de sódio e agentes oxidantes;
- c) fusões ácidas, com dissulfatos, fluoretos e trióxido de boro.

Esse procedimento é evitado sempre que possível devido ao fato de o fundente ser uma possível fonte de contaminação, a menos que excepcionalmente puro. De

qualquer maneira, a solução para análise terá um elevado teor salino, que poderá causar dificuldades nas etapas subsequentes da análise. Por outro lado, a alta temperatura (400 a 1100°C) requerida para a fusão envolve o perigo de perdas por volatilização e de ataque do recipiente.

Muitos autores (Youcai; Stanforth ,2000; Coedo et al, 2000) relatam dificuldades em digerir totalmente as amostras de PAE. A etapa de fusão não pode ser evitada. A fusão alcalina vem sendo utilizada como alternativa para a dissolução completa da amostra (Kanari et al, 2002).

Um procedimento alternativo é a solubilização da amostra com a utilização do forno de microondas. As vantagens desse processo incluem: velocidades de reação mais rápidas que resultam de alta temperatura e pressão obtidas dentro dos recipientes fechados. O uso de recipientes fechados também tornou possível a eliminação de perdas incontroladas de elementos traços voláteis, que estão presentes ou que são formados no curso da solubilização. Youcai; Stanforth (1999) realizaram uma revisão bibliográfica para identificar procedimentos de digestão utilizando o microondas para amostras de PAE. Os autores não encontraram nenhum procedimento onde as amostras de PAE fossem totalmente digeridas com o auxílio dessa técnica.

Brehm et al (2002) fizeram a digestão das amostras de PAE em duas etapas:

1ª Etapa: digestão via chapa elétrica

2ª Etapa: fusão alcalina do resíduo insolúvel resultante da 1ª etapa.

Em experimentos complementares, para agilizar este procedimento, em vez de utilizar a digestão via chapa elétrica (tempo de execução  $\cong$  3 horas), foi utilizada a digestão via forno de microondas. O tempo de execução desta etapa nesse equipamento foi de 45 minutos e os resultados obtidos foram os mesmos.

### Caracterização física

A caracterização física das amostras de PAE é imprescindível para o estudo de alternativas de reciclagem. É possível comparar os tamanhos de partículas desse resíduo com o tamanho de partículas do material a ser substituído dentro do processo produtivo.

A caracterização física do PAE tem sido determinada por diferentes técnicas. Dominguez; Ullmann (1996) usam o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para determinar a granulometria das amostras estudadas. Os resultados encontrados indicam que o PAE é composto por partículas finas com diâmetro abaixo de 30  $\mu\text{m}$ , com

tendência a formar aglomerados. Kanari et al (2002) utilizaram esse método e concluíram que o PAE é formado por partículas entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ .

Gaballah et al (1999) e Nolasco; Espinosa; Tenório (2000) determinaram a distribuição granulométrica das partículas de PAE utilizando um granulômetro de difração a laser, que se baseia no espalhamento de luz causado pelas partículas que atravessam um feixe de laser. Através desta técnica, Gaballah et al (1999) determinaram que a distribuição granulométrica das amostras de PAE analisadas estavam entre 100 e 500  $\mu\text{m}$ , sendo que a maior percentagem estava entre 100 e 300  $\mu\text{m}$ . Já, Nolasco; Espinosa; Tenório (2000) relataram que 70% das partículas de uma das amostras estudadas possuíam tamanho menor que 0,074  $\mu\text{m}$  e 90% das partículas da outra amostra possuíam tamanho maior que 0,074  $\mu\text{m}$ .

Como exemplo, pode-se citar o reaproveitamento para materiais cerâmicos (Dominguez; Ullmann,1996), onde a argila que seria substituída em parte na confecção destes componentes possui uma granulometria entre 2 e 10  $\mu\text{m}$  (determinada experimentalmente). E também, como matéria-prima para fabricação de artefatos de cimento (Vargas, 2002), que apresentou uma granulometria em torno de 10  $\mu\text{m}$  (determinada experimentalmente).

#### Caracterização de fases cristalinas

A técnica utilizada para a caracterização das fases cristalinas presentes nas amostras, pela maioria dos autores, foi a difratometria de raios-x (DRX).

A tabela 5 apresenta as fases cristalinas que compõem as amostras de PAE, de acordo com a técnica de DRX, citadas na literatura.

Tabela 2.5 - Resultados analíticos da caracterização das fases cristalinas via DRX citados na literatura

Fase	Xia; Pickles (1999)	Kanari et al (2002)	Guozhu et al (1999)	Takashi et al (2000)	Heck; Costa; Weber (2000)	Hamilton; Sammes (1999)	Gonçalves (2004)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				X			
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					•		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		X		X			•
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							•
Ca <sub>0,15</sub> Fe <sub>2,85</sub> O <sub>4</sub>							•
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	X	X	X	X	X	X	•
ZnO	X	X	X	X	X	X	
SiO <sub>2</sub>				X			X
KCl	X	X	X				
NaCl	X	X	X		•		
CaO	X						
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>					•		•
Ca <sub>2</sub> ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				X			
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>					•		•
MgO					•		•

X Fases encontradas • Fases com picos sobrepostos

Analisando-se a tabela 2.5, é possível notar:

- a fase ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi encontrada por todos os autores consultados;
- a fase ZnO não foi detectada somente por um autor (Gonçalves,2004). Esta ausência é justificada pelo fato do percentual de Zn nesta amostra ser relativamente menor em relação a outros PAEs analisados. Em estudo anterior (Gonçalves et al, 2004), os autores já haviam observado que quanto maior a concentração de Zn no PAE maior a quantidade de ZnO e menor a quantidade de ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- as fases KCl e NaCl são citadas por três autores (Xia; Pickles,1999; Kanari et al, 2002; Guozhu et al, 1999). Heck; Costa; Weber (2000) citam a fase NaCl, salientando que os picos de identificação da mesma estão sobrepostos aos picos de identificação das fases ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e ZnO. Esse fato fez com que os autores colocassem em dúvida a presença de NaCl na amostra de PAE analisada. Os autores também citam a sobreposição de picos para as fases: FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e MgO;
  - Takashi et al (2000) identificaram as fases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e SiO<sub>2</sub>;
  - Kanari et al (2002) e Takashi et al (2000) identificaram a fase Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>;
  - Xia; Pickles (1999) foram os únicos autores a citar a fase CaO.



Nolasco; Espinosa; Tenório (2000), ao analisar o PAE via difratometria de raios-x, também citaram a sobreposição de picos de identificação dos compostos. Como resultados para essas análises, foram identificados somente a fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e um espinélio ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ), onde A e B são compostos de elementos metálicos cujos picos de difração são coincidentes.

Outra técnica que tem sido utilizada para caracterização das fases presentes no PAE é a espectroscopia Mössbauer. Gonçalves (2004), através desta técnica, confirmou e quantificou as seguintes fases óxidas ferrosas no PAE:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ .

## 2.2 Materiais e métodos

### 2.2.1 Metodologia de amostragem

A empresa Gerdau Aços Finos Piratini, de onde as amostras de PAE foram coletadas, possui um forno de fusão que pode operar com dois tipos de carcaça, em função do tipo de aço fabricado. A carcaça com bica convencional, para vazamento de aço líquido e escória, é utilizada na fabricação de aço inoxidável austenítico (alto teor de Cr, aproximadamente 18%). Esse tipo de vazamento é usado para que, mediante a adição de redutores (ferro-ligas de Fe-Si), o Cr presente na escória seja reduzido, no trajeto até o local onde a escória é descartada, retornando para o aço líquido. A carcaça utilizada para produzir os outros aços especiais realiza o vazamento pela bica excêntrica, ou seja, o aço é vazado pela base (fundo) do forno na panela evitando a passagem da escória desta etapa de fusão e refino, para a seguinte que é o refino secundário.

O sistema de despoeiramento da usina entrou em operação no mês de janeiro de 2000. Várias mudanças foram feitas a fim de otimizar as condições operacionais do sistema. A figura 4 mostra uma representação esquemática do sistema de despoeiramento da aciaria.

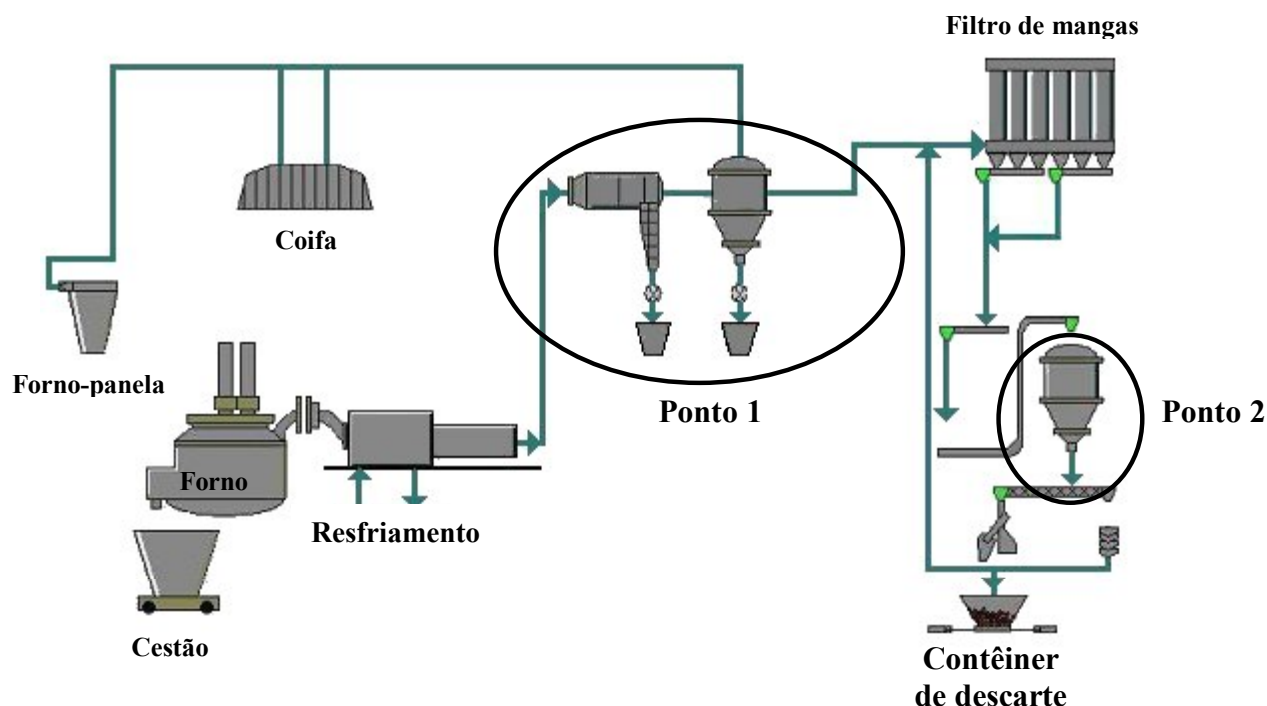


Figura 2.4 - Representação esquemática do sistema de despoeiramento.

### Amostragem inicial

Inicialmente, as amostras eram coletadas em dois pontos diferentes: ponto 1 e ponto 2 (figura 4). As partículas do ponto 1 possuíam uma granulometria maior que o PAE coletado no ponto 2, e era possível detectar visualmente a presença de uma fase metálica. A quantidade de amostra coletada no ponto 2 era substancialmente maior (aproximadamente 98%) que a quantidade gerada no ponto 1. Devido a esse fato caracterizaram-se, primeiramente, as amostras coletadas no ponto 2.

### Amostragem atual

Atualmente, devido à otimização do funcionamento do sistema de despoeiramento, o ponto de coleta representado pelo ponto 1 foi fechado. As amostras antes coletadas no ponto 1 e no ponto 2 passaram a ser retiradas num ponto único, onde fica localizado o ponto 2. O material é acumulado em um contêiner até que este esteja cheio, após é retirado e levado para o local de estocagem.

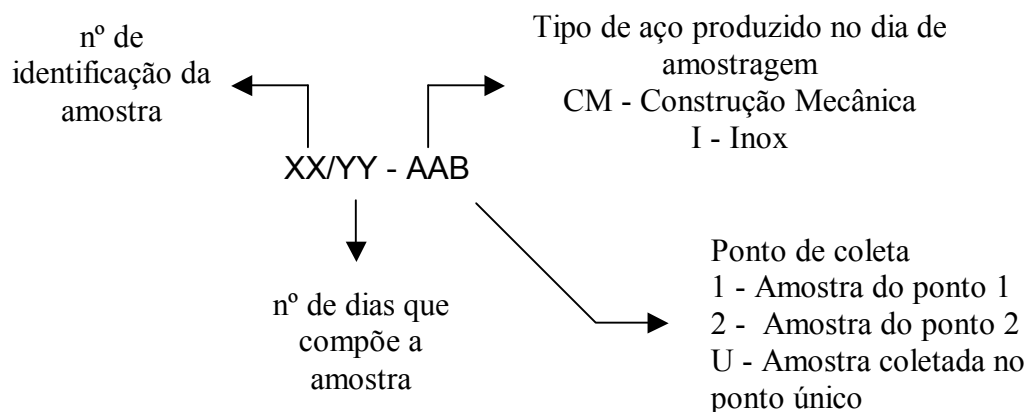
Inicialmente, a empresa optou por separar o PAE gerado durante a produção do aço inoxidável. Esse procedimento deveu-se ao fato dessa qualidade de aço possuir uma quantidade elevada de Cr, elemento que pode conferir periculosidade ao resíduo.

Durante a fase inicial do estudo foram surgindo algumas questões como:

- 1) As amostras são homogêneas?
- 2) O fato de se ter uma amostragem inicial em dois pontos influencia as características da amostra coletada atualmente em ponto único?
- 3) A qualidade do aço produzido influi na composição química do PAE gerado?

Para responder às questões acima, foram coletadas amostras no sistema de despoeiramento provenientes de diversos dias de produção de aço durante um período de seis meses, e a caracterização química, física e de fases destas amostras foi realizada.

Nesse trabalho as amostras foram identificadas da seguinte forma:



As amostras coletadas foram analisadas separadamente, sendo depois misturadas a fim de reproduzir o que aconteceria na planta, em caso de reaproveitamento.

### 2.2.2 Caracterização química

#### Análise química elementar

A caracterização química das amostras de PAE foi feita via espectrometria de absorção atômica, objetivando conhecer a composição química elementar deste material. Esta análise foi feita utilizando o equipamento marca Varian, modelo 1475D, no laboratório químico na Gerdau Aços Finos Piratini.

As amostras caracterizadas quimicamente foram: 05/01-CM2, 06/01-I2, 07/01-CM2, 10/01-CM2, 12/01-I2, 13/01-CM2, 09/08-CM2, 08/16-CM2, 17/47-CM2 e 26/43-CM+I2.

No fluxograma da figura 2.5 encontra-se a metodologia utilizada para a digestão do PAE.

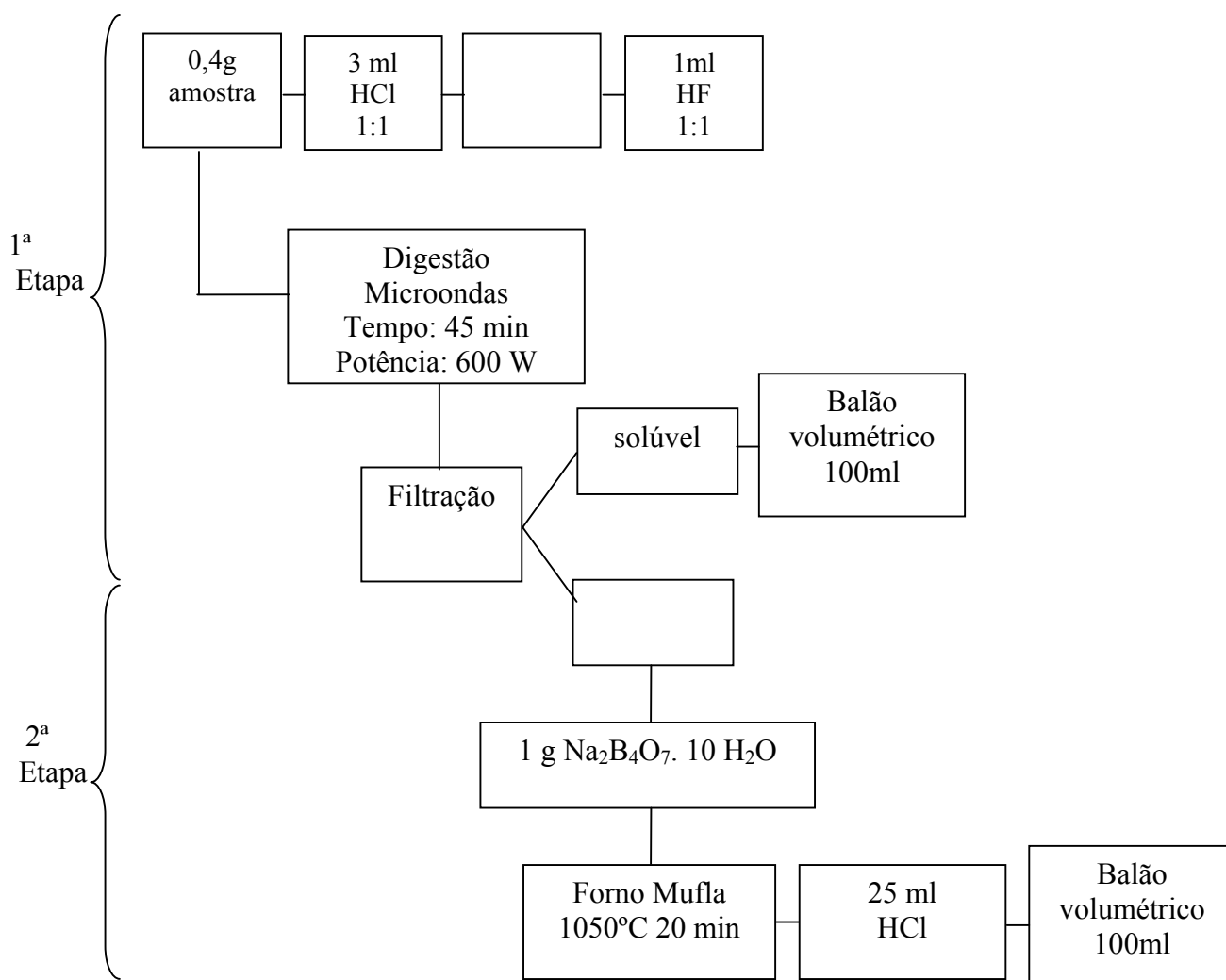


Figura 2.5 - Metodologia usada para digestão do PAE.

Cabe salientar, ainda, que independente do uso da chapa elétrica ou do forno de microondas, para que toda a amostra de PAE seja digerida se faz necessário a adição de um fundente alcalino no resíduo insolúvel resultante desta etapa do processo (Brehm et al, 2002).

#### Determinação de cloretos

Xia; Pickles (1999), Kanari et al (2002) e Guozhu et al (1999) citam fases que contêm Cl em seus resultados de caracterização de fases cristalinas. As amostras de PAE foram analisadas para verificar a existência e quantidade desse elemento.

A amostra foi preparada segundo NBR 9917 (ABNT, 1987) para determinação de sais solúveis em cimento. A determinação do percentual de cloretos existentes nas amostras foi feita segundo método argentométrico (Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1985).

As amostras analisadas via método argentométrico foram: 02/04-CM+I2, 05/01-CM2, 06/01-I2, 07/01-CM2, 08/16-CM2, 09/08-CM2, 10/01-CM2, 11/01-I2, 12/01-I2 e 13/01-CM2.

#### Determinação elementar de C e S

Os elementos C e S foram analisados nas amostras de PAE por estarem presentes na sucata utilizada para a produção do aço. Conseqüentemente, podem estar contidos na composição química do PAE. Além disso, Strohmeier; Bonestell (1996); Pickels; Donald. (1996) citam esses elementos nos resultados de caracterização química do PAE.

A determinação do percentual elementar de carbono e enxofre presentes nas amostras foi realizada no aparelho determinador de C e S marca LECO modelo CS 244, situado no LEAMET (Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia) no Centro de Tecnologia da UFRGS.

As amostras onde foram feitas as determinações dos elementos C e S foram: 02/04-CM+I2, 05/01-CM2, 06/01-I2, 07/01-CM2, 08/16-CM2, 09/08-CM2, 10/01-CM2, 11/01-I2, 12/01-I2 e 13/01-CM2.

#### 2.2.3 Caracterização física

##### Caracterização granulométrica

Para que seja possível reaproveitar o PAE na construção civil, como substituto parcial ou adição ao cimento, a análise granulométrica torna-se fundamental. No caso, da granulometria do PAE ser semelhante ou menor que a do cimento, a viabilidade de reciclagem sob este aspecto fica caracterizada.

Dallacort et al (2002) citam que materiais com elevada finura, mesmo que não possuam ação pozolânica, podem preencher os vazios entre as partículas maiores do cimento aumentando, assim, a sua resistência. A este efeito dá-se o nome de efeito filer.

A granulometria das amostras foi determinada por meio de um granulômetro de difração a laser marca Cilas, modelo 1064, no LAPROM (Laboratório de Processamento Mineral) do Centro de Tecnologia da UFRGS.

A determinação granulométrica foi realizada nas seguintes amostras: 03/01-CM1, 02/04-CM+I2, 05/01-CM2, 06/01-I2, 07/01-CM2, 08/16-CM2, 09/08-CM2 e 63/11-CM+IU.

### Massa específica

Para que fosse possível calcular a massa a ser substituída de cimento pelo PAE, para que fosse mantido o mesmo volume de materiais no componente, foi necessária a determinação da massa específica do PAE. Essa foi determinada segundo a norma NBR 6474 (ABNT,1984).

A determinação da massa específica foi realizada na amostra 63/11-CM+IU.

### 2.2.4 Caracterização das fases cristalinas

As análises pelas técnicas de MEV com microsonda acoplada e DRX foram realizadas para verificar como os elementos presentes nas amostras de PAE estão combinados.

### Microscopia Eletrônica de Varredura Via Microsonda Acoplada (MEV)

As análises microscópicas das amostras de PAE foram realizadas via MEV por emissão de elétrons secundários e retroespalhados, com microanálise elementar indicativa via espectrometria de raios-x por dispersão de energia (EDS). As amostras analisadas foram coladas sobre um suporte metálico e não foram submetidas a qualquer tipo de ataque químico ou recobrimento. As amostras foram analisadas no MEV marca LEO, modelo LEO 440, pertencente ao laboratório metalúrgico da área de garantia de qualidade, na empresa Gerdau Aços Finos Piratini.

As amostras analisadas via MEV/EDS foram 05/01-CM2 e 07/01-CM2.

### Difratometria de raios-x (DRX)

Para verificar se fatores como a qualidade do aço produzido e a alteração dos pontos de amostragem influenciavam nas fases que compunham o PAE, as amostras foram submetidas à análise via difratometria de raios-x. O equipamento utilizado para estas análises foi um difratômetro Siemens D5000, do Instituto de Física da UFRGS. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de  $\text{CuK}\alpha$ , cujas medições foram de 2 a 140°, passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo.

As amostras foram moídas em gral de ágata para que todos os grãos estivessem numa granulometria abaixo de 44  $\mu\text{m}$ .

As análises via DRX foram realizadas nas amostras 05/01-CM2, 14/47-CM2, 06/01-I2 e 63/11-CM+IU.

### 2.2.5 Caracterização Ambiental

Para avaliar a periculosidade do PAE foram realizados ensaios de lixiviação e solubilização, seguindo-se as recomendações das normas NBR 10005 (ABNT,1997) e NBR 10006 (ABNT,1997), respectivamente.

A amostra caracterizada ambientalmente foi a 63/11-CM+IU.



## 2.3. Resultados e discussões

### 2.3.1 Caracterização química

#### Análise química elementar

Na tabela 2.6 são apresentados os resultados elementares obtidos para as amostras de PAE.

Tabela 2.6 - Resultados elementares obtidos para as amostras de PAE (% massa)

Elemento (%)	05/01-CM2	06/01-I2	07/01-CM2	10/01-CM2	12/01-I2	13/01-CM2	09/08-CM2	08/16-CM2	17/47-CM2	26/43-CM+I2
Cr	1,32	1,74	2,00	0,45	3,30	3,63	0,67	0,66	3,20	1,39
Mo	0,07	0,09	0,11	0,04	0,35	0,38	0,04	0,05	0,09	0,07
Al	0,39	0,33	0,39	0,39	0,36	0,35	0,60	0,39	0,36	0,35
Fe	37	32	34	38	31	39	40	41	41	41
Zn	11	11	10	12	09	13	13	11	12	11
Cu	0,25	0,26	0,35	0,27	0,30	0,31	0,32	0,39	0,36	0,35
Cd	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,05	0,03	0,03	0,03	0,00
Co	0,004	0,005	0,009	0,004	0,011	0,010	0,005	0,006	0,004	0,004
Pb	0,14	0,17	0,15	0,14	0,16	1,22	1,29	1,29	1,26	1,29
Ca	6,80	6,10	6,29	5,50	6,10	4,81	4,75	4,82	4,87	5,02
Na	1,1	1,0	1,2	2,6	1,8	1,4	1,20	1,5	1,6	1,1
K	0,91	0,94	0,95	1,32	1,06	1,12	1,22	1,22	1,32	1,21
Mg	4,38	1,82	1,91	1,59	2,15	2,21	2,08	2,29	2,21	2,03
Sn	0,22	0,23	0,30	0,28	0,29	0,25	0,29	0,28	0,25	0,30
Ni	0,14	0,37	0,52	0,15	0,80	0,62	0,15	0,13	0,17	0,36
Mn	1,83	1,79	2,04	1,51	1,79	1,70	1,43	1,40	1,65	1,66

Nota: 07/01-CM2 e 13/01-CM2: amostras coletadas um dia depois da produção de aço inoxidável austenítico, amostras 06/01-I2 e 12/01-I2, respectivamente.

Analisando-se a tabela 2.6, verifica-se uma grande variação percentual nos elementos Cr, Mo, Ni, Pb, Ca. Para o elemento Cr essas flutuações eram esperadas devido ao fato de serem produzidos aços inoxidáveis, onde o percentual deste elemento é maior. Já para os outros elementos, essa variação pode ser atribuída à produção de várias qualidades de aço.

Avaliando-se a variação do elemento Cr, é possível perceber que seus maiores percentuais foram encontrados nos dias de produção de aço inoxidável e também nos dias seguintes ao dia de produção desta qualidade de aço. Ficou evidenciado que a separação do PAE gerado durante o dia de produção de aço inoxidável em sacos plásticos especiais, do restante do PAE, não se fazia necessária, já que o Cr permanecia no PAE no dia seguinte. Esses resultados permitiram otimizar o andamento da produção, evitando a separação do PAE oriundo da produção de aço inoxidável. Inclusive os resultados das análises das amostras 07/01-CM2, 12/01-I2 e 13/01-CM2 indicaram altos teores de Mo, que foi confirmado via análise de MEV/EDS, pelo método semi-quantitativo, a ser apresentada a seguir.

A variação percentual dos resultados elementares obtidos evidencia a necessidade de um acompanhamento analítico do PAE.

#### Determinação de cloretos

Na tabela 2.7 são mostrados os resultados encontrados para a análise de cloretos nas amostras de PAE.

Tabela 2.7 - Resultados para análises de % de cloretos

Amostra	%de Cloretos
02/04 - CM+I2	1,52
05/01- CM2	1,74
06/01- I2	1,72
07/01- CM2	1,72
08/16 – CM2	1,93
09/08- CM2	2,00
10/01- CM2	1,04
11/01- I2	1,60
12/01- I2	1,48
13/01- CM2	1,28

Analisando-se a tabela 2.7, nota-se que as amostras 05/01-CM2, 06/01-I e 07/01-CM2 foram coletadas em dias consecutivos e foram geradas durante a fabricação de aço carbono, aço inoxidável e aço carbono, respectivamente. A quantidade de cloretos encontrada para as amostras referidas praticamente não variou.

As amostras 11/01-I2 e 12/01-I2 foram geradas durante a produção de aço inoxidável e coletadas no mesmo dia, em horários diferentes (tarde e manhã). O resultado obtido para a amostra 11/01-I2 é maior (1,60%) que o obtido para amostra 12/01-I2 (1,28%).

Esse resultado não era esperado devido ao fato de se acreditar que a sucata usada para a produção de aço inoxidável é mais limpa do que a usada para a produção de aço carbono. Portanto, deveria conter um percentual menor de cloretos, já que o Cl provém, por exemplo, da tinta existente na sucata. Esses resultados reforçam que o PAE gerado durante a fabricação de aço inoxidável não precisa ser separado do PAE gerado na fabricação de aço carbono, o que já foi observado na caracterização química (2.3.1.1).

Apesar de alguns autores (Xia; Pickles,1999, Kanari et al; 2002 e Guozhu et al; 1999) terem detectado fases contendo Cl, na DRX, a baixa quantidade de Cl encontrada

nas amostras de PAE do presente estudo indica que, provavelmente, não devem ser encontradas fases contendo este elemento via DRX.

### Determinação de C e S

Na tabela 2.8 são apresentados os resultados obtidos para os elementos C e S.

Tabela 2.8 - % dos elementos C e S presentes nas amostras

Amostra	% C	% S
02/04 - CM+I2	1,08	0,233
05/01- CM2	1,31	0,224
06/01- I2	1,30	0,235
07/01- CM2	0,95	0,217
08/16 – CM2	1,30	0,219
09/08- CM2	1,03	0,202
10/01- CM2	1,70	0,221
11/01- I2	1,52	0,214
12/01- I2	1,26	0,172
13/01- CM2	1,46	0,166

Analisando-se a tabela 2.8, percebe-se uma variação aleatória nos elementos C e S. Essa variação não pode ser associada ao tipo de aço produzido porque os valores não são maiores ou menores, por exemplo, nos dias em que foi produzido aço inoxidável. Não é possível associar as quantidades dos elementos C e S com a qualidade de aço produzido.

Após a realização da caracterização química das amostras de PAE verificou-se que as mesmas não são homogêneas. Essa variação na composição química pode ser atribuída principalmente, às diversas qualidades de aço e, conseqüentemente, aos diversos tipos de matérias-primas utilizadas pela indústria geradora.

#### 2.3.2 Caracterização física

Na tabela 2.9 são apresentados os resultados dos tamanhos médios das partículas das amostras de PAE.

Tabela 2.9 - Caracterização granulométrica das amostras

Identificação da Amostra	Tamanho médio da partícula ( $\mu\text{m}$ )
03/01-CM1	36,11
02/04-CM+I2	0,99
05/01-CM2	0,82
06/01- I2	0,81
07/01- CM2	0,97
08/16-CM2	0,76
09/08- CM2	0,70
63/11-CM+IU	0,83

Analisando-se a tabela 2.9, nota-se que quando as amostras eram coletadas em pontos diferentes (ponto 1 e ponto 2) o tamanho médio das partículas da amostra proveniente do ponto 1 eram superiores (36,11  $\mu\text{m}$ ) ao ponto 2. À medida que as amostras coletadas em dias diferentes no ponto 2 foram misturadas, o tamanho médio das partículas ficou em torno de 0,70  $\mu\text{m}$ . Quando as amostras passaram a ser coletadas em ponto único (ponto1 + ponto 2), um acréscimo no tamanho médio da partícula foi observado (0,83  $\mu\text{m}$ ). Nota-se que mesmo a quantidade que era coletada no ponto 1 sendo menor (aproximadamente 2%) que a coletada no ponto 2 (aproximadamente 98%), a coleta em um ponto único do sistema de despoejamento influenciou a distribuição granulométrica, aumentando tamanho médio das partículas do PAE.

Dentro destes limites, pequenas variações no tamanho médio das partículas não influenciam na reciclagem do PAE. Os resultados granulométricos são favoráveis para uso como matéria-prima para fabricação de cimento, que possui um tamanho médio de partícula em torno de 10  $\mu\text{m}$  (determinada experimentalmente), assim como material cerâmico.

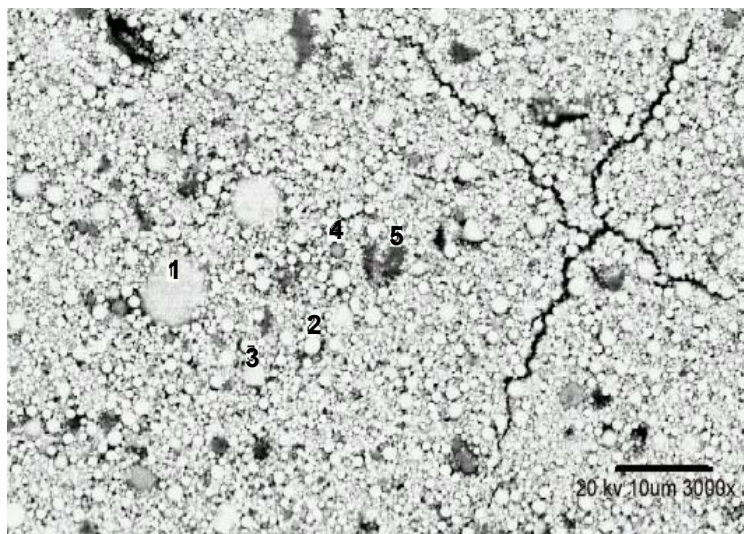
### Massa específica

O valor da massa específica encontrada para o PAE foi de 4,44  $\text{kg/m}^3$ .

### 2.3.3 Caracterização das fases

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)– Análise de micro-regiões via espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

Na figura 2.6 observam-se as fases presentes nas amostras analisadas.



Ponto 1 - fase composta pelos elementos Fe e O.

Pontos 2, 3 e 4 - Fase composta pelos elementos Fe, O e Zn.

Ponto 5 - Fase composta pelos elementos Fe, O e Ca.

Figura 2.6 - Micrografia de análise no MEV da amostra 05/01-CM2  
Elétrons retroespalhados.

As fases contendo os elementos Fe e O; Fe, O e Zn; Fe, O e Ca foram observadas em todas as amostras de PAE analisadas, com exceção da amostra 07/01-CM2, apresentada na figura 2.7. Nesta amostra foram observadas manchas, representadas pelas elipses, que não haviam sido detectadas em outras análises realizadas.

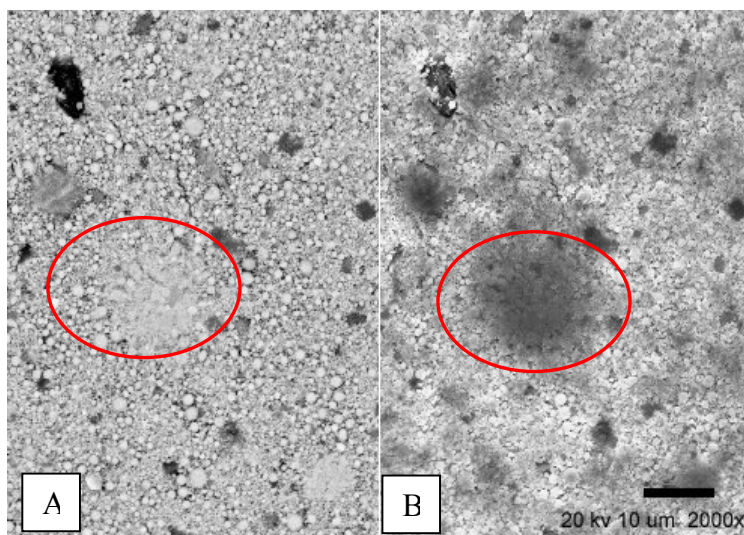


Figura 2.7 - Micrografia da amostra 07/01- CM2.  
Lado A - Elétrons retroespalhados - Lado B - Elétrons secundários.

O resultado da análise pontual realizada por microsonda acoplada ao MEV detectou uma fase rica em Mo e O.

Ao rastrear as corridas de aço produzidas nesse dia, verificou-se a produção de uma qualidade de aço inoxidável que possuía um alto teor de molibdênio. Foi verificado junto à aciaria que o molibdênio era adicionado no FEA como  $\text{MoO}_3$  (trióxido de molibdênio) em forma de pó. Concluiu-se, então, que parte desse pó estava sendo sugado pela coifa durante a adição. A partir desta caracterização, este elemento de liga passou a ser adicionado no FEA em forma de briquete, minimizando as perdas de tal liga, que possui um custo elevado.

### Difratometria de raios-x

Para exemplificar os resultados obtidos, a figura 2.8 apresenta o difratograma da amostra 63/11-CM+IU.

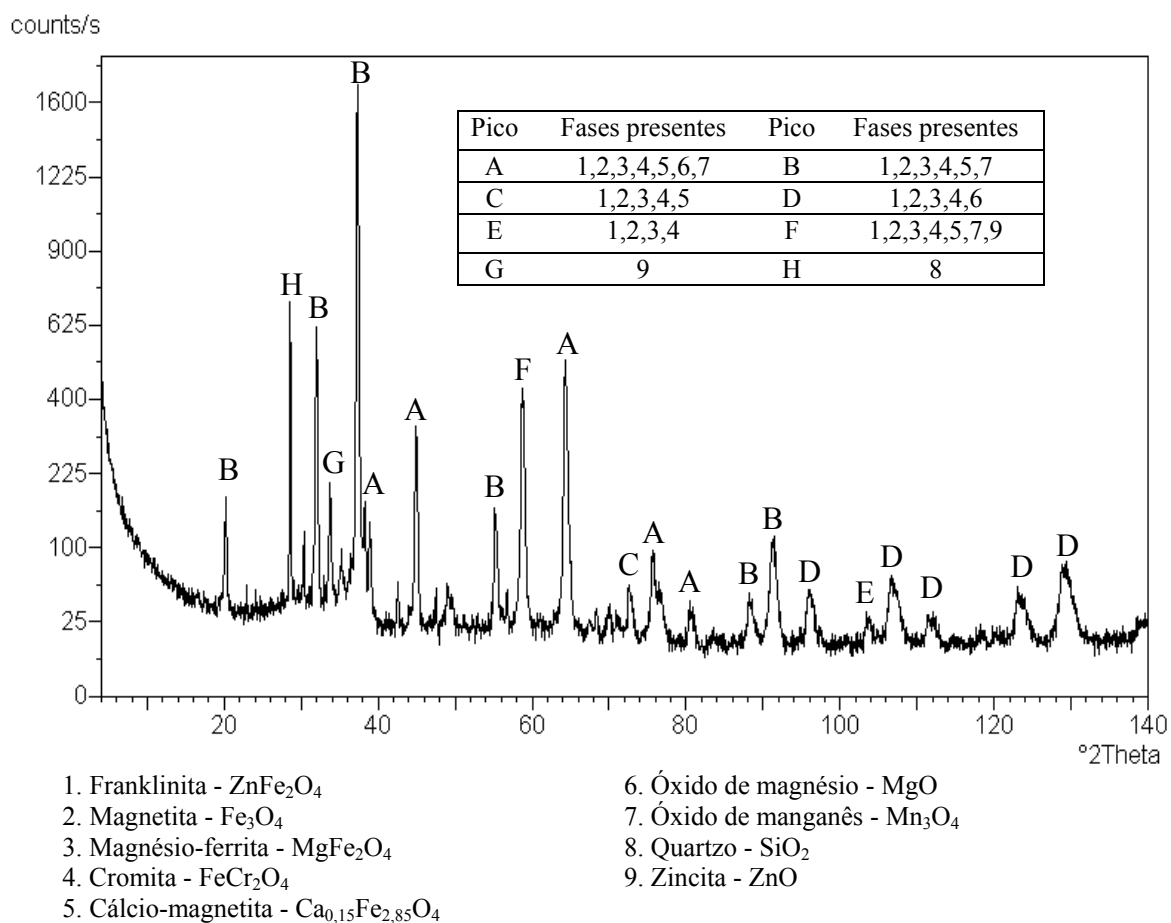


Figura 2.8 - Difratograma da amostra 63/11-CM+IU

Na tabela 2.10 encontram-se listadas as fases encontradas para diferentes amostras de PAE.

Tabela 2.10 - Fases que compõem as amostras de PAE estudadas

Fase	05/01-CM2	14/47-CM2	06/01-I2	63/11-CM+IU
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	•	•	•	•
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	•	•	•	•
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	•	•	•	•
Ca <sub>0,15</sub> Fe <sub>2,85</sub> O <sub>4</sub>	•	•	•	•
FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	•	•	•	•
ZnO	•	•	•	•
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	•	•		
MnO <sub>2</sub>			•	•
Mn <sub>1,5</sub> Cr <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>	•	•		
CrMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>				•
MgO	•	•	•	•
SiO <sub>2</sub>	X	X	X	X

X Fases encontradas      • Fases com picos sobrepostos

No difratograma da figura 2.8, observa-se a presença das fases ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>, MgO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> e ZnO. Nota-se que os picos destas fases, exceto da SiO<sub>2</sub>, estão sobrepostos. Heck; Costa; Weber (2000); Nolasco; Espinosa; Tenório (2000) e Gonçalves (2004) também citaram esta sobreposição de picos. A existência destes picos sobrepostos coloca em dúvida a presença de algumas fases. Para que seja possível esclarecer a presença ou não destas fases nas amostras de PAE, o uso de outras técnicas analíticas fez-se necessário tais como: espectroscopia Mössbauer e MEV com EDS acoplado.

O pico da fase SiO<sub>2</sub>, observado (figura 2.8) sem sobreposição, permite concluir que esta fase está presente no PAE. Além disso, o SiO<sub>2</sub> possui um arranjo cristalino bem definido, o que favorece a detecção deste composto via DRX.

Analisando-se a tabela 2.10 é possível observar ainda:

- As fases ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram identificadas via DRX neste trabalho e via espectroscopia Mössbauer em trabalho anteriormente realizado (Gonçalves, 2004). As fases ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub> também foram detectadas neste estudo por MEV/EDS onde fases compostas por Zn, Fe e O (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e Fe e O (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e Ca, Fe e O (Ca<sub>0,15</sub>Fe<sub>2,85</sub>O<sub>4</sub>) foram encontradas, o que permite afirmar que estas estão presentes nas amostras de PAE estudadas.

- A presença de ZnO foi detectada em todas as amostras analisadas via DRX, o que permite concluir que esta fase está presente no PAE.

- As fases que contêm o elemento Mn, respectivamente,  $Mn_3O_4$  (05/01-CM2 e 14/47-CM2),  $MnO_2$  (06/01-I2 e 63/11-CM-IU),  $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$  (05/01-CM2 e 14/47-CM2) e  $CrMn_2O_4$  (63/11-CM-IU) possuem seus picos de identificação sobrepostos aos picos que caracterizam outras fases. A baixa concentração do elemento Mn (1,40 a 2,04%) encontrada na análise química e a sobreposição dos picos de identificação indicam que fases contendo Mn não podem ser identificadas no PAE.

- A fase  $MgFe_2O_4$ , identificada na técnica de DRX em picos sobrepostos, não foi detectada pela técnica de espectroscopia Mössbauer (Gonçalves, 2004). Confrontando os resultados desta técnica com a quantidade de magnésio (exceto amostra 05/01-CM2) encontrada na análise química, sugere-se que esta fase não está presente.

- A fase MgO foi detectada em todas as amostras estudadas com picos sobrepostos a picos de identificação de outros compostos. A baixa concentração deste elemento (tabela 9) encontrada em duas amostras de PAE estudadas, respectivamente 2,21% (17/47-CM2) e 1,82% (06/01-I2), e a sobreposição de picos permitem sugerir que esta fase não está presente nestas duas amostras. Já para a amostra 05/01-CM2 a quantidade de Mg encontrada não é baixa (4,38%), o que não permite inferir sobre a presença ou não desta fase nesta amostra.

Os resultados obtidos via difratometria de raios-x verificou-se que:

- as fases que compõem as amostras de PAE provenientes da produção de aço carbono e aço inoxidável são as mesmas. Portanto, não se faz necessária a separação de PAE originado nos dias de produção de aço inoxidável do restante do pó gerado.

- as fases cristalinas que compõem as amostras de PAE estudadas são:  $ZnFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ ,  $Ca_{0,15}Fe_{2,85}O_4$ ,  $SiO_2$  e  $ZnO$ .

Após a análise das fases encontradas nas amostras de PAE, foi confirmada a necessidade de expressar os resultados analíticos de forma elementar. Para expressar os resultados na forma de óxidos, o uso de técnicas complementares foi necessário, como por exemplo, DRX e espectroscopia Mössbauer.

Em relação às fases cristalinas, as amostras de PAE estudadas podem ser consideradas homogêneas.

#### 2.3.4 Caracterização Ambiental

A tabela 2.11 apresenta os resultados encontrados para o ensaio de lixiviação da amostra 63/11-CM+I2 do PAE.



Tabela 2.11 - Resultados do ensaio de lixiviação da amostra 63/11-CM+I2 do PAE

Elemento	Lixiviação	Limite (NBR 10004 (ABNT,1987))
F <sup>-</sup> mg/L*	8,0	150
<b>Cd mg/L*</b>	<b>7,5</b>	0,50
<b>Pb mg/L*</b>	<b>13</b>	5,00
Cr mg/L*	<0,02	5,00
Cr <sup>+6</sup> mg/L	0,01	NN
Ba mg/L	<1,00	100
Ag mg/L	<0,01	5,00
Hg -µg/L*	<0,0001	100

Analisando-se a tabela 2.11, nota-se que os elementos lixiviados nos limites superiores aos estabelecidos pela norma são Cd e Pb. Em consequência desses resultados, o PAE é classificado como um resíduo sólido Classe I – Perigoso.

Cabe ainda ressaltar, que o elemento Zn não foi analisado durante o ensaio de lixiviação. Isto se deve ao fato deste elemento não ser citado na NBR 10004 (ABNT, 1987) como constituinte perigoso ou substância que confere periculosidade aos resíduos onde o mesmo está presente.

## 2.4 Conclusões

Após o término da primeira etapa desta tese, e em relação à caracterização das amostras de PAE, foi possível concluir que:

- A digestão das amostras de PAE, para posterior análise química, só foi completa quando um fundente alcalino foi utilizado.
- As amostras de PAE estudadas são heterogêneas em relação a sua composição química elementar.
- A partir dos resultados obtidos na análise química para o elemento Cr, o PAE gerado durante a produção de aço inoxidável deixou de ser separado do PAE gerado na produção das demais qualidades de aço.
- O tamanho médio das partículas de PAE coletadas em ponto único (amostragem atual) é de 0,83  $\mu\text{m}$ . Em relação ao tamanho de partícula é possível adicionar o PAE na produção de artefatos de cimento, que possui uma granulometria em torno de 10  $\mu\text{m}$ .
- A caracterização das fases cristalinas via DRX confirmou a necessidade de expressar os resultados analíticos na forma elementar.
- As fases cristalinas que compõem as amostras de PAE coletadas atualmente são:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ .
- Os elementos que conferem periculosidade ao PAE são Cd e Pb.
- A caracterização química, física e estrutural de um resíduo é uma etapa importante não só para a reciclagem (interna ou externa) do mesmo, garantindo sua valorização como possível subproduto, mas serve também como variável de controle para o processo produtivo.

## CAPÍTULO 3 - ADIÇÃO DE ZnO A PASTAS DE CIMENTO.

### 3.1 Revisão bibliográfica

Após a caracterização química, física e de fases das amostras de PAE, e com a intenção de transformar este resíduo em subproduto, partiu-se para o estudo da adição deste na fabricação de artefatos à base de cimento para a construção civil.

#### 3.1.1 Química do cimento

As principais referências utilizadas neste item foram Neville (1997) e Mehta; Monteiro (1994). Os conceitos aqui citados são amplamente conhecidos pelos profissionais que atuam na área de engenharia civil. Como este trabalho envolve pesquisadores com outras formações, por exemplo, químicos, esses conceitos básicos são imprescindíveis para o entendimento e andamento da tese.

O cimento Portland é uma mistura heterogênea formada principalmente por quatro compostos:

- a) 50-70% de silicato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ),
- b) 20-30% de silicato dicálcico ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ),
- c) 5-12% de aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ),
- d) 5 a 12% de ferroaluminato tetracálcico ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

No estudo da química do cimento utiliza-se uma anotação abreviada para estes compostos, respectivamente representados como:

- a)  $\text{C}_3\text{S}$ , quando impuro, é conhecido como alita;
- b)  $\text{C}_2\text{S}$ , quando impuro, é conhecido como belita;
- c)  $\text{C}_3\text{A}$ ;
- d)  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Além desses quatro compostos, existem compostos secundários, como  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , e  $\text{Na}_2\text{O}$ . No entanto, eles não atingem mais do que uma pequena porcentagem da massa de cimento. Outros compostos podem ser adicionados ao cimento, como por exemplo o gesso ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que é adicionado para evitar o enrijecimento imediato da pasta, chamado pega instantânea. Essa adição retarda o início do tempo de pega em 1-2 horas, possibilitando que a pasta tenha plasticidade e possa ser trabalhada para um determinado fim.

Estes constituintes são transformados termicamente a elevadas temperaturas em fornos apropriados formando o clínquer anidro, que é o principal constituinte do cimento.

As reações que fazem com que o cimento se torne um agente ligante ocorrem na pasta de água e cimento. Em outras palavras, na presença de água os compostos do cimento formam produtos de hidratação que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente, a pasta de cimento hidratada.

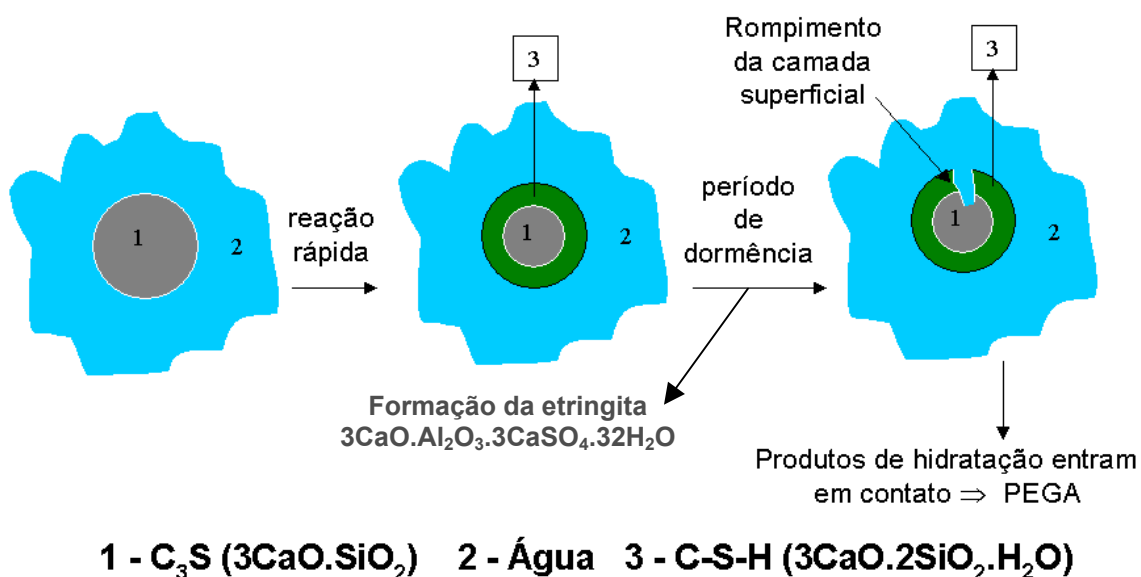
A hidratação do clínquer anidro tem como principais produtos de reação:

- Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) – CH;
- Silicato de cálcio hidratado ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) – C-S-H;
- Outras fases sólidas.

O composto do cimento usado para representar a hidratação do cimento é o  $\text{C}_3\text{S}$ ; isto se deve ao fato da reação do  $\text{C}_3\text{A}$  puro com a água ser muito violenta. Como o gesso é adicionado para retardar essa reação, o primeiro composto a ser hidratado é o  $\text{C}_3\text{S}$  e, posteriormente, os outros componentes do cimento sofrem a hidratação.

A partir da avaliação da literatura com relação à hidratação do cimento, constitui-se uma representação esquemática para melhor visualizar as etapas deste processo, conforme figura 3.9.

Figura 3.9 - Representação esquemática para a hidratação do cimento.



Num primeiro momento, o  $\text{C}_3\text{S}$  entra em contato com a água formando uma camada de C-S-H ao redor dos grãos de  $\text{C}_3\text{S}$ ; ocorre, então, um retardo da reação chamado período de dormência. Nesse primeiro estágio há a formação da fase hidratada etringita ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), cuja concentração máxima é atingida aproximadamente 24 horas após o início da hidratação do cimento. Posteriormente, sua

concentração decresce a praticamente zero, pois depois do sulfato da solução ter sido consumido, quando a concentração dos aluminatos se eleva novamente devido à renovação de hidratação do  $C_3A$  e do  $C_4AF$ , a etringita se torna instável e é gradativamente transformada em monossulfato.

A etringita é formada por prismas hexagonais ou cristais aciculares. Os cristais possuem dois componentes estruturais distintos:  $\{Ca_6[Al(OH)_6].24H_2O\}^{+6}$  e  $\{(SO_4.2H_2O)\}^{-6}$  (Gougar et al, 1996).

Com o rompimento da camada superficial do C-S-H, as reações de hidratação recomeçam e ocorre a pega do cimento.

Pega é o termo usado para a referência ao enrijecimento da pasta de cimento. Refere-se à mudança do estado fluido para um estado rígido. Cabe salientar que durante a pega a pasta adquire uma certa resistência. Para efeitos práticos, é importante distinguir pega de endurecimento, que se refere ao aumento de resistência de uma pasta de cimento depois da pega.

O principal produto de hidratação, C-S-H, tem composição e morfologia variável dependente da relação cal/sílica (C/S), das condições iniciais e da relação água/cimento. A hidratação e o endurecimento do cimento se processam por meio de várias reações químicas, exotérmicas, sendo que a velocidade de desprendimento de calor é uma indicação da velocidade de hidratação.

### 3.1.2 Adição de compostos de zinco a pastas de cimento

O interesse na mobilidade e no destino de metais pesados quando estes são adicionados ao cimento vem crescendo com o passar dos anos. Muitos cátions de metais pesados são relativamente insolúveis ou anfóteros em soluções alcalinas. O cimento geralmente reduz sua mobilidade. Além do efeito do pH, podem existir interações fortes e específicas entre os componentes do cimento e os íons dos resíduos, que diminuem a concentração destes nas soluções aquosas. Estas interações normalmente são atribuídas a processos de sorção<sup>1</sup>, mas esses mecanismos ainda não são bem entendidos (Ziegler; Johnson, 2000).

O estudo das reações químicas entre o Zn e os minerais que compõem o cimento durante sua hidratação, é consequência do retardo do tempo de pega ocasionado pela

---

<sup>1</sup> Sorção: Termo genericamente utilizado para referir os diversos mecanismos de retenção de íons e moléculas na fase sólida.

adição deste elemento no cimento (Arliguiue; Grandet, 1990; Culliname et al, 1987; Ortego et al, 1989; Tashiro et al, 1977; Hamilton; Sammes, 1999 e Mollah et al, 1992).

Para que seja possível estudar o fenômeno de retardo de pega quando o óxido de zinco (ZnO) é adicionado a pastas de cimento, algumas considerações sobre as características do elemento Zn são necessárias. Dentre elas pode-se citar:

- metal bastante eletropositivo;
- forma óxidos, hidróxidos, sulfetos, halogenetos e organometálicos;
- em solução a forma mais comum encontrada é  $Zn^{2+}$ ;
- quando num meio onde o pH é elevado forma  $Zn(OH)_2$  insolúvel;
- em solução, no solo, a atividade do Zn diminui cem vezes para cada unidade de aumento de pH.

Os fatores que afetam a solubilidade deste elemento no solo são (Gianello; Bissani; Tedesco, 1995):

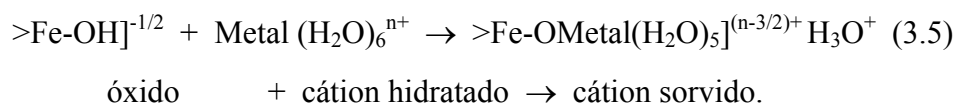
- aumento de pH;
- maior capacidade de adsorver metais, quanto maior for o teor de óxidos.

O Zn é um elemento que pode ser sorvido. A sorção pode ser definida como a acumulação de um elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Este fenômeno ocorre devido à existência de cargas elétricas de superfície, positivas e negativas, que atraem ânions e cátions, respectivamente (Mc Bride, 1994).

A força de retenção dos íons, na interface sólido-solução, é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas. Em geral, íons adsorvidos através de ligações covalentes ou iônicas são mais fortemente retidos do que íons adsorvidos por forças físicas tipo Van Der Walls. As ligações que ocorrem entre o Zn e a superfície das partículas são muito fortes e possuem caráter mais covalente que iônico (Meurer, 2004).

Os óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, e mesmo, em menor extensão, as superfícies laterais dos minerais silicatos, apresentam grupos funcionais de superfície capazes de adsorver quimicamente os cátions metálicos, como complexos de superfície de esfera-interna. Na formação destes complexos, nenhuma molécula de água se interpõe entre o grupo funcional de superfície e o íon ou molécula que se liga a ele, isto é, o íon perde a água de hidratação e liga-se diretamente ao grupo funcional. Alguns autores denominam a adsorção, na forma de complexos de esfera-interna, de quimiossorção ou adsorção específica.

A quimiossorção de cátions pode ser genericamente representada pela equação 3.5 (Mc Bride, 1994):



Nessa reação, há liberação de íons  $\text{H}^+$ , alta especificidade entre o grupo funcional e o cátion, tendência à irreversibilidade, e a superfície da partícula torna-se mais positiva.

A eletronegatividade é um fator importante para determinar qual cátion será quimiossorvido preferencialmente. Quanto mais eletronegativo o metal, mais forte será a coordenação (caráter covalente) com os átomos de oxigênio(O) do grupo funcional de superfície. Para os cátions divalentes, a ordem de preferência, baseada na eletronegatividade, pode ser:



Por outro lado, uma ligação mais forte pode ser formada pelo metal com a maior razão de carga/raio. Isso pode resultar numa diferente ordem de preferência para os mesmos metais (Meurer, 2004). Ao se calcular essa razão para os elementos Ca e Zn, os resultados obtidos serão 1,01 e 1,44, respectivamente. Como o valor obtido para o Zn é maior, a ligação Zn e O será mais forte que a ligação Ca e O, portanto o Zn será quimiossorvido preferencialmente ao Ca.

Vários modelos foram desenvolvidos para explicar a distribuição dos íons em torno das partículas. Um deles é o modelo da dupla camada difusa, desenvolvido independentemente por Gouy, em 1910, e Chapman em 1913. Este modelo é freqüentemente utilizado para explicar a adsorção de cátions nas superfícies carregadas negativamente.

Segundo o modelo de Gouy-Chapman, há uma maior concentração de cátions na vizinhança imediata da superfície carregada negativamente (denominada camada de Stern), enquanto a concentração de ânions é praticamente igual a zero, por serem repelidos (por terem a mesma carga da superfície). Ao mesmo tempo em que são atraídos pela superfície carregada negativamente, os cátions tendem a delas se afastar (difundir) para contrabalançar as cargas dos ânions repelidos. Como consequência, forma-se uma camada difusa de íons em volta da partícula. Para distâncias crescentes da superfície da partícula, a concentração de cátions diminui rapidamente, enquanto a concentração de ânions aumenta, de forma que, na solução, a concentração de ambos é igual. Na figura 3.10, observam-se duas camadas: a de Stern, adjacente à superfície

carregada eletricamente, e a camada difusa, que representa a mudança gradual nas concentrações dos cátions e ânions, até alcançar a solução.

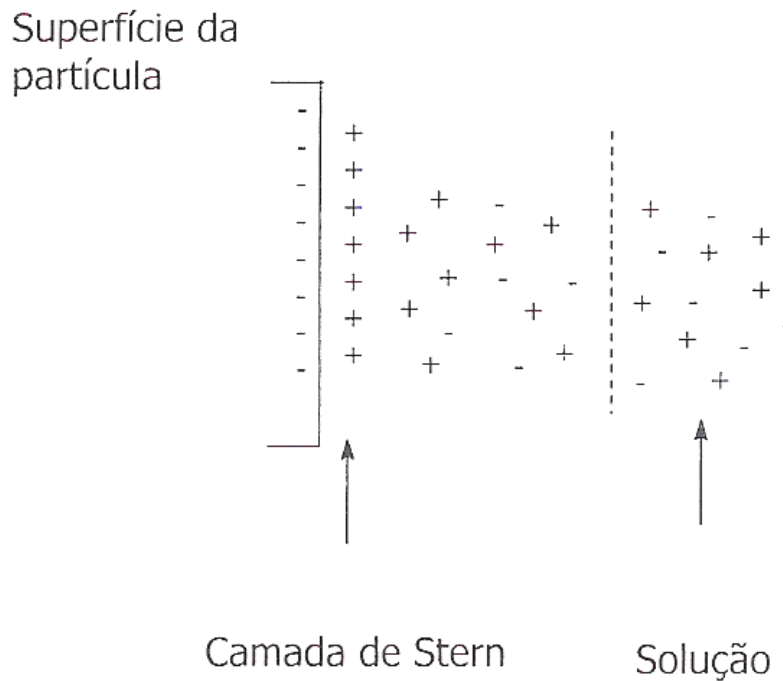


Figura 3.10 - Representação da dupla camada difusa onde se destacam a camada de Stern, a camada difusa e a solução.

Fonte: Sparks (1995)

O pH da pasta de cimento hidratada é altamente alcalino (em torno de 13). Na figura 3.11 observa-se a distribuição das concentrações relativas das espécies de Zn em solução variando a alcalinidade.



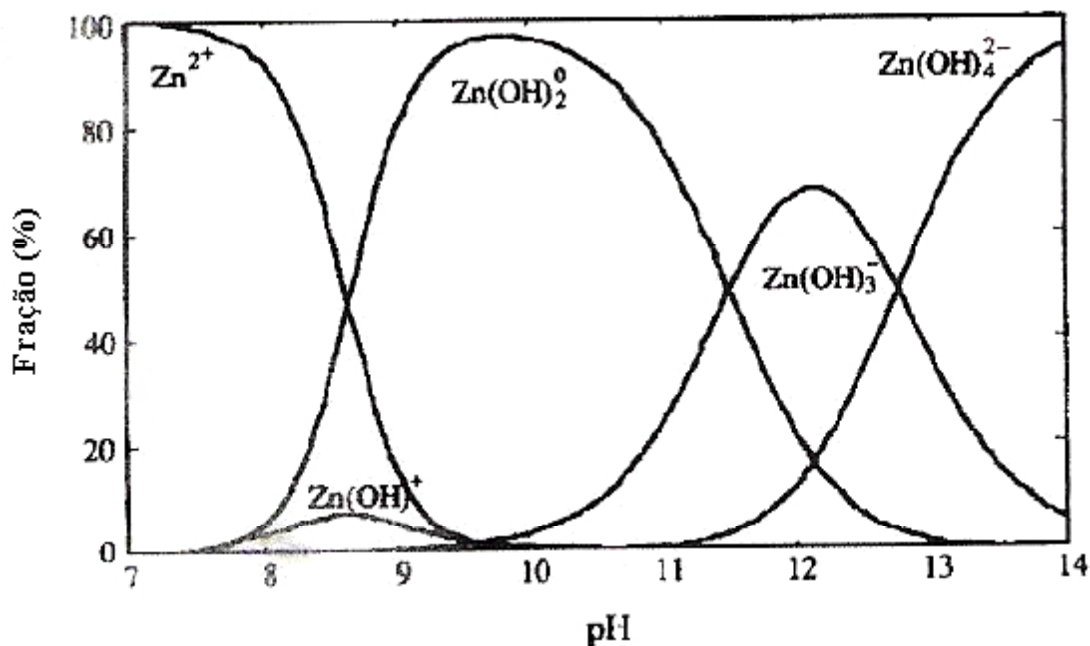


Figura 3.11 - Concentrações relativas das espécies de Zn em função do pH.  
Fonte: Mollah et al (1995).

Na figura 3.11 é possível verificar que entre os pHs 12 e 13 as espécies aniônicas presentes são  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , 40 e 60%, respectivamente.

Como citado anteriormente, a etringita é um composto intermediário formado no primeiro estágio da hidratação do cimento. Embora não ocorra substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  nas etringitas naturais, alguns relatos sugerem que a mesma ocorra por outros cátions divalentes. Bensted; Varma (1973) sugerem a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  na etringita. Glasser (1993) relata sobre a substituição do  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na mesma estrutura cristalina. Bonen; Sarkar (1994) citam que a fase etringita pode acomodar  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  na sua estrutura cristalina.

### Solidificação/Estabilização

A solidificação é um processo onde um resíduo é encapsulado em um sólido monolítico ou em um material sólido granular. Este processo pode resultar de interações químicas (formação de precipitados, reações com o cimento, etc); isolamento através de um agente ligante (adição a polímeros, materiais termoplásticos, etc) ou meios físicos (evaporação da água de resíduos aquosos ou lamas, sorção em um adsorvente sólido apropriado, vitrificação, etc).

Estabilização é um processo que converte um resíduo tóxico em uma forma mais estável física e quimicamente. Este envolve interações químicas entre o resíduo e o agente ligante.

Quando acontecem simultaneamente, os processos de solidificação e estabilização são conhecidos internacionalmente como “solidification/stabilization” (s/s). Os efeitos combinados da s/s podem restringir a migração dos contaminantes pelo decréscimo da área superficial exposta para lixiviação e/ou pelo encapsulamento dos resíduos, ou ainda, pela conversão dos contaminantes em uma forma menos tóxica, menos solúvel e menos móvel (EPA, 1990).

Alguns desses processos são ilustrados na figura 3.12:

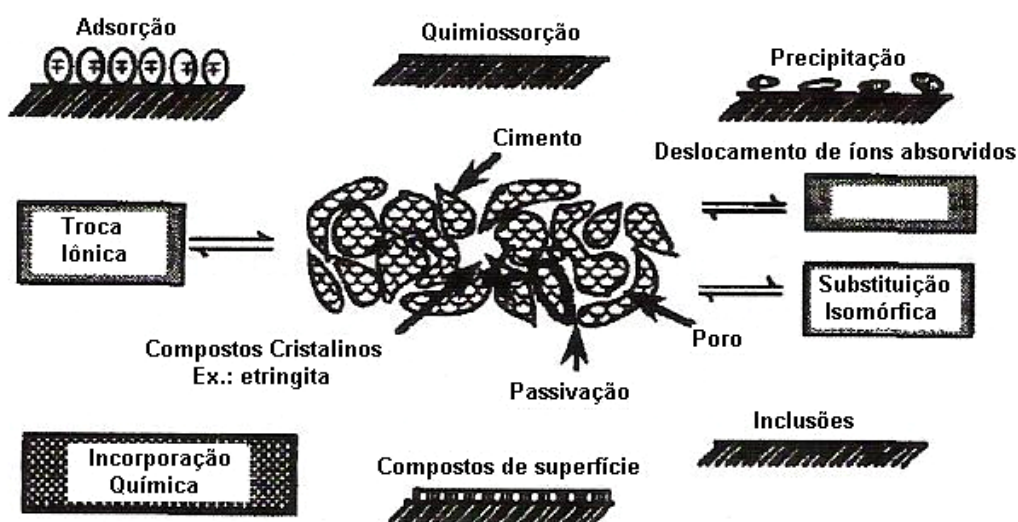


Figura 3.12 - Possibilidades variadas de interação entre os elementos constituintes dos resíduos e o cimento.

Fonte: Cocke e Mollah (1993).

Na figura 3.12 é possível observar a complexidade das interações que podem ocorrer simultaneamente (em muitos casos seqüencialmente) nos sistemas sólidos. Um componente do resíduo pode sofrer adsorção, quimiossorção, precipitação, troca iônica, passivação, complexação de superfície, inclusão (micro-encapsulamento) e incorporação química dentro do cimento.

O efeito do Zn tem sido estudado por diversos autores. Com o objetivo de avaliar e entender a formação do hidrozincato de cálcio, bem como o efeito retardador do zinco sobre a hidratação de pastas de cimento Portland, Arliguie; Ollivier; Grandet (1982) realizaram diferentes composições com  $C_3S$ ,  $C_3A$ , sílica e zinco. As percentagens de cada elemento referentes a cada mistura estão apresentadas na tabela 3.12.

Tabela 3.12 - Composição das misturas estudadas

Nº da mistura	Compostos (%)				Relação Água/sólido
	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	zinco	sílica	
1	80	-	-	20	0,40
2	80	-	20	-	0,40
3	-	50	-	50	0,80
4	-	50	50	-	0,80
5	60	20	-	20	0,45
6	60	20	20	-	0,45

Fonte: Arliguie; Ollivier; Grandet (1982).

Através de difração de raios X, os autores analisaram as misturas confeccionadas com as concentrações indicadas na tabela 3.12 ao longo do tempo. Os resultados destas análises estão indicados na tabela 3.13.

Tabela 3.13 - Fases cristalinas identificadas via DRX nas misturas estudadas

Idade	C <sub>3</sub> S		C <sub>3</sub> A		C <sub>3</sub> S + C <sub>3</sub> A	
	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5	nº 6
	sílica	zinco	sílica	zinco	sílica	zinco
3 h	-	-	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	HZ
6h	-	-	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub> P	HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>
9h	P	-	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub> P	HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>
1 dia	P	-	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub> P	HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>
3 dias	P	-	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub> P	HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>
6 dias	P	-	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub>	C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub> P	HZ C <sub>4</sub> AH <sub>X</sub> P

NOTA: P- Portlandita (Ca (OH)<sub>2</sub>)

HZ – Hidrozincato de cálcio (Ca Zn<sub>2</sub> (OH)<sub>6</sub> . H<sub>2</sub>O)

C<sub>4</sub>AH<sub>X</sub> – Aluminato quaternário cujo raio característico varia entre 8,2 e 7,6 Å;

Fonte: Arliguie; Ollivier; Grandet (1982).

Segundo Arliguie; Ollivier; Grandet (1982), na mistura C<sub>3</sub>S + zinco a portlandita não foi observada após várias semanas, não ocorrendo a pega da mistura. Já na mistura de C<sub>3</sub>A + zinco foram identificados aluminatos hidratados (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>) e hidrozincato de cálcio, só que em proporções menores que as encontradas na mistura de C<sub>3</sub>A + sílica. Para a mistura C<sub>3</sub>S + C<sub>3</sub>A + zinco, o hidrozincato de cálcio se formou mais

cedo do que os casos apresentados anteriormente. Este foi o primeiro composto a cristalizar-se. Já a portlandita foi observada apenas no sexto dia.

Arliguie; Ollivier; Grandet (1982) continuaram seus estudos avaliando a influência das concentrações de Zn sobre a hidratação do C<sub>3</sub>S. Na tabela 3.14 estão os resultados observados ao longo do tempo através da difração de raios X.

Tabela 3.14 - Influência da % Zn sobre a hidratação do C<sub>3</sub>S

% Zn	Idade (dias)						
	1	2	3	4	5	6	7
0	P	P	P	P	P	P	P
0,5	-	-	HZ	P	P	P	P
2	-	-	-	-	-	-	HZ
5	Não foram identificados nem o HZ, nem a P						
10							
20							

NOTA: P – Portlandita (Ca (OH)<sub>2</sub>)

HZ – Hidrozincato de cálcio

Fonte Arliguie; Ollivier; Grandet (1982)

Segundo os autores, desde o início das reações das misturas há a liberação de íons hidróxidos que se concentram perto da superfície dos grãos de C<sub>3</sub>S, o que pode levar o zinco em contato com esta zona a precipitar-se como Zn (OH)<sub>2</sub>. Entretanto, este composto não foi detectado pela difração de raios-x. Isto talvez pelo fato de ser amorfo ou ser uma quantidade muito pequena para ser detectada. Como há um período de indução na hidratação normal do C<sub>3</sub>S, isto permitiria a formação de uma película impermeável de Zn (OH)<sub>2</sub> ao seu redor. Com esta camada não haveria mais trocas entre os grãos anidros. Em relação ao C<sub>3</sub>A, onde as reações são mais rápidas, formando hidratos hexagonais, que não permitem que após a formação do Zn (OH)<sub>2</sub> haja uma camada homogênea ao redor dos grãos. Esta camada heterogênea, permite a difusão da água e dos íons para continuar as reações de hidratação. Com isso, o meio se enriquece em íons Ca<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup> e o hidróxido de zinco se transforma em hidrozincato de cálcio, conforme a reação 3.6.



Observou-se que na mistura de C<sub>3</sub>S + C<sub>3</sub>A + Zn, o hidrozincato de cálcio foi detectado 3 horas após a adição de água. Isto ocorreu, pois com a presença do C<sub>3</sub>A este não é bloqueado por completo pela camada de Zn (OH)<sub>2</sub>, como ocorre com o C<sub>3</sub>S. Sua hidratação, portanto, enriquece a solução em íons Ca<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup> fornecendo estes íons necessários para transformar a camada amorfa de Zn (OH)<sub>2</sub> em hidrozincato de cálcio

no  $C_3S$  e assim proporcionando o início de sua hidratação (Arliguie; Ollivier; Grandet, 1982).

Quando há a presença de gesso, sulfato e zinco, a hidratação do  $C_3A$  dependerá da quantidade de sulfato. Para uma concentração de sulfato menor que 2,5%, o zinco propiciará uma hidratação mais rápida do que se ele não estivesse presente. Isto porque quando a solução dos íons sulfatos é esgotada, a etringita se decompõe e a hidratação do  $C_3A$  prossegue. A transformação em monossulfoaluminato de cálcio é acompanhada de cristalização de hidrozincato de cálcio e aluminato hexagonal  $C_2AH_8$ , gerando aluminatos preponderantes (Arliguie; Grandet, 1990).

Entretanto, quando a concentração de sulfato é maior que 2,5%, há excesso de íons  $SO_4^{2-}$  na solução. O  $Zn(OH)_2$  se encontra combinado com os sulfatos e não forma a película amorfa, e os grãos de  $C_3A$  são rodeados por uma camada de etringita, o que cessa a hidratação do  $C_3A$ . Conforme os autores, na presença de zinco a cristalização da etringita é mais fina e isto permite um melhor recobrimento da superfície irregular dos grãos de  $C_3A$ , desacelerando fortemente a sua hidratação. Foi verificado que na presença do zinco este retardo na hidratação foi maior do que nas pastas sem a presença do metal (Arliguie; Grandet, 1990).

Tashiro; Oba (1979) descrevem que a hidratação inicial é parcialmente impedida em presença de zinco. Quando se substitui 20 mol% de  $ZnO$  no  $C_3A$ , em misturas moldadas e curadas por 1, 3, 7, 14 e 28 dias, uma quantidade muito pequena de compostos hidratados é detectada após 28 dias de cura. O retardo da hidratação inicial é confirmado pelos resultados observados via técnica DSC (Calorimetria Diferencial por Varredura). A resistência à compressão para o endurecimento do  $C_3A$  não é afetada em presença de 20 mol%  $ZnO$  após os 28 dias.

Hamilton; Sammes (1999) analisaram, pela técnica de difratometria de raios-x, cimentos com 28 dias de idade, com adição de  $ZnO$  (1 a 20%). Na tabela 3.12 encontram-se as fases detectadas via DRX por estes autores.

Tabela 3.15 - Fases detectadas via DRX em pastas de cimento contendo ZnO aos 28 dias de idade

Fase	% de ZnO adicionado			
	1	5	10	20
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	X	X	X	X
Ca(OH) <sub>2</sub>	X	X	X	X
ZnO				X
Ca(Zn(OH) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O			X	X

Fonte: Hamilton; Sammes (1999).

Na tabela 3.15 é possível observar que os compostos Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> e Ca(OH)<sub>2</sub> são detectados em todas as pastas de cimento com diferentes teores de ZnO, após 28 dias de idade. Quando 10 % de ZnO foi usado, o DRX identificou, após 28 dias de cura, a presença de um hidrato de zinco e cálcio, formado a partir da equação 3.7.



A formação desse composto parece permitir o início das reações de hidratação destas pastas.

A fase ZnO é encontrada somente na pasta com adição de 20% de ZnO. Os autores consideram que para esta pasta a quantidade adicionada de ZnO é grande, portanto esse composto seria o remanescente que não teria reagido com qualquer outro até o momento de realização da análise via DRX.

Hamilton; Sammes (1999) também investigaram o efeito de 1 a 5% de ZnO nos valores da resistência à compressão para o endurecimento do cimento. A pasta contendo 1% de ZnO aumenta levemente a resistência em relação ao cimento, todavia, na pasta que contém 5% de ZnO, a resistência decresce entre 3 e 7 dias; aos 28 dias, esta propriedade é similar à do cimento.

Ortego et al (1991) estudaram o efeito do Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na hidratação do cimento. Eles observaram que 60% da água adicionada ao cimento foi perdida, quando a pasta foi armazenada em ambiente aberto. Isso indica que a água adicionada não reage com o clínquer para formar os compostos de hidratação.

Li et al (2001) adicionaram uma lama resultante do tratamento de água de galvanoplastia a pastas de cimento Portland Tipo I (ASTM C 150). Depois de moldadas, as amostras continham em média 12% em massa de Zn. Estes autores relataram que nas pastas analisadas via DRX não foi detectada a formação da fase etringita durante a hidratação das mesmas.

Mollah et al (1992), usando FTIR (Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier), sugerem, contraditoriamente, a formação de uma camada de  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$  que não permite o transporte de água para a fase  $\text{C}_3\text{S}$ . Após o consumo de todo os ânions hidróxi de zinco ( $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ) que formam esta camada, as reações de hidratação do cimento iniciariam. Para explicar o retardo nos tempos de pega causado por alguns metais pesados Mollah et al (1995) propuseram um modelo chamado “Modelo de Cargas Dispersas” (Charge Dispersal Model). Nas reações iniciais de hidratação o íon mais abundante é o  $\text{Ca}^{2+}$ . Estes íons rodeiam a camada C-S-H (camada negativa) e são preferencialmente adsorvidos, devido a sua alta densidade, para formar uma camada de carga positiva. A camada negativa do C-S-H combinada com a positiva do  $\text{Ca}^{2+}$  forma a dupla camada elétrica (*Electrical Double Layer*). Já a camada de C-S-H, os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e os ânions  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  formam uma tripla camada de íons difusos (*Tri-Layer of Diffuse Ions*).

Mollah. et al (1995) ilustraram o mecanismo do modelo de cargas dispersas para o zinco. Estes autores citam que quando o  $\text{pH} > 13$  a espécie dominante é o íon  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . A difusão da nuvem de íons, portanto, é dominada pelos íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . Todavia, estes íons são dispersos em uma zona hiperalcalina, causada pela grande concentração dos íons  $\text{OH}^-$ , como mostrado na figura 3.13a.

Os  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  negativamente carregados não são adsorvidos na superfície negativa do C-S-H. No entanto, esta superfície, com carga elétrica negativa, é compensada pelos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , formando a dupla camada elétrica. A próxima zona em solução consiste principalmente de uma camada de íons difusos chamada de “tripla camada de íons difusos”. Esta última camada é composta principalmente pelos íons  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . Na figura 3.13a é possível observar a formação da superfície do C-S-H negativamente carregada com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  que formam a dupla camada. Quando os íons  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  aproximam-se dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  há a formação da tripla camada. Os íons contidos nesta camada não possuem nenhuma interação específica com a superfície da dupla camada, mas estão uniformemente distribuídos cobrindo a segunda camada. Esta dispersão uniforme dos ânions de Zn sobre a dupla camada pode ser expressa pelas seguintes reações:

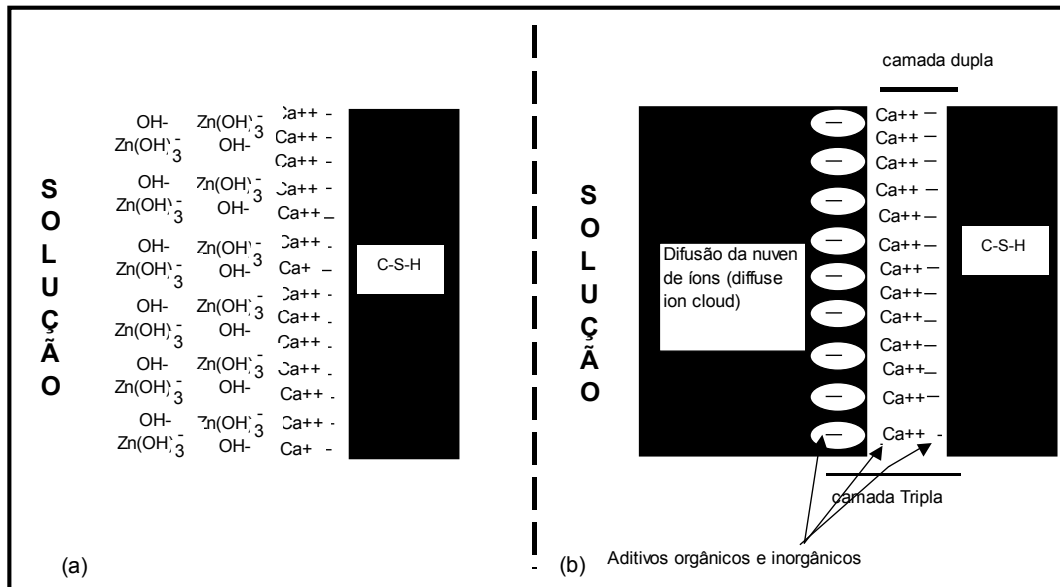
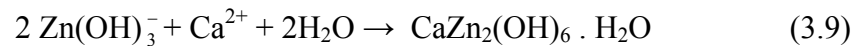


Figura 3.13 - (a) modelo de carga dispersa para superfície de hidrozincato de cálcio cobrindo o C-S-H e (b) o modelo geral, apresentando a importância de íons de cálcio e a zona de influência dos aditivos orgânicos e inorgânicos.

Fonte: Mollah et al (1995).

De qualquer modo, em um ambiente alcalino, como a pasta de cimento, as reações (3.8) e (3.9) são provavelmente dominantes conforme as reações termodinâmicas. Segundo os autores, este modelo explica a retardação da hidratação do cimento por espécies como Zn e Cd. O retardo do tempo de hidratação do cimento é consequência da competição entre íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e ânions de hidróxido metálicos no sistema. A alta concentração de íons de  $\text{Ca}^{2+}$  é que controla a formação do hidrozincato de cálcio. Quando há presença suficiente de íons de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução, ânions de hidróxido de zinco  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  são transformados para  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Este cobre completamente os grãos de cimento com uma camada impermeável e assim inibe novas reações de hidratação. A formação do hidrozincato de cálcio como responsável pelo retardo nos tempos de pega do cimento não estaria de acordo com Arliguie; Grandet (1990) nem com Hamilton; Sammes (1999) que apresentaram que quando houvesse a transformação do  $\text{Zn(OH)}_2$  para  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  iniciariam as reações de hidratação. Para Mollah et al (1995) a formação do hidrozincato de cálcio na



superfície dos grãos de cimento é controlada pela carga na superfície e aparentemente pelo progresso do mecanismo de dois estágios, ou seja, a formação das camadas dupla e tripla.

## 3.2 Materiais e métodos

### 3.2.1 Moldagem das pastas contendo ZnO

Baseado nos resultados obtidos para a caracterização química, física e de fases das amostras de PAE estudadas no capítulo 2, onde constatou-se que o elemento Zn se apresenta sob duas fases cristalinas;  $ZnFe_2O_4$  e ZnO. Como este elemento é responsável pelo retardo no tempo de pega das pastas de cimento, optou-se por iniciar os experimentos usando o ZnO. Gonçalves et al (2004) constataram via espectroscopia Mössbauer, que para uma amostra de PAE com um teor de 13% de Zn, 54% deste teor elementar esta sob forma de  $ZnFe_2O_4$  e 46% sob forma de ZnO. A  $ZnFe_2O_4$  é encontrada na natureza com a presença do elemento Mn, sua fórmula química é  $(Zn,Mn,Fe)_2O_4$  (<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidoss/franklinita.html>). Como as concentrações das fases são praticamente as mesmas, adicionou-se ZnO por ser encontrado comercialmente exatamente na forma como detectado no PAE, o que facilitou a realização dos experimentos.

Hamilton e Sammes (1999) realizaram experimentos com adição de 1, 5, 10 e 20% de ZnO a pastas de cimento. Os compostos de Zn foram identificados via DRX, somente quando 10 e 20% de ZnO foram adicionados (tabela 3.15). Para que fosse possível detectar a presença e as transformações de fases ocorridas com este composto quando adicionado a pastas de cimento optou-se por utilizar 10% de adição de ZnO as mesmas.

As amostras foram obtidas a partir da moldagem de pastas contendo cimento CPV-ARI e 10% de ZnO em água, na relação água/cimento fixa de 0,4 ( $a/c=0,4$ ) em peso. As características físicas e químicas desse cimento encontram-se listadas na tabela 3.16.

Tabela 3.16 - Características físicas e químicas do Cimento CPV-ARI

CPV-ARI valores médios Itambé 2002		Especificações ABNT	
<b>ENSAIOS FÍSICOS</b>			
Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	4118	≥ 3000	NBR NM 76
Tempo de início de pega (min)	146	≥ 60	NBR NM 65
Tempo de fim de pega (min)	206	≤ 600	NBR NM 65
Finura na peneira # 200 (%)	0,2	≤ 8,0	NBR 11579
Finura na peneira # 325 (%)	1,5	-	NBR 9202
Consistência normal (%)	29,6	-	NBR NM 43
Resistência à compressão 1 dia (MPa)	23,6	≥ 14,0	NBR 7215
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	35,6	≥ 24,0	NBR 7215
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	41,6	≥ 34,0	NBR 7215
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	49,5	-	NBR 7215
<b>ENSAIOS QUÍMICOS</b>			
Perda ao fogo (%)	3,4	≤ 4,5	NBR 5743
Resíduo insolúvel (%)	0,8	≤ 1,0	NBR 5744
Trióxido de enxofre - SO <sub>3</sub> (%)	3,2	≤ 3,5	NBR 5745
Óxido de cálcio livre - CaO Livre (%)	1,7	-	NBR 7227
Óxido de magnésio - MgO (%)	5,21	≤ 6,5	NBR 9203
Óxido de alumínio - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,4	-	NBR 9203
Óxido de silício - SiO <sub>2</sub> (%)	18,5	-	NBR 9203
Óxido de ferro - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	2,54	-	NBR 9203
Óxido de cálcio - CaO (%)	59,7	-	NBR 9203
Equivalente alcalino (%)	0,59		

Fonte: ([www.cimentoitambe.com.br](http://www.cimentoitambe.com.br))

O cimento CPV-ARI foi utilizado por conter, segundo NBR 5733 (ABNT,1991), no máximo 5% de adições, permitindo uma avaliação mais clara dos fenômenos ocorridos durante a hidratação das pastas. Essas amostras foram mantidas em uma câmara úmida com temperatura (23±1°C) e umidade (acima de 95%) controlada, retiradas em diferentes idades. As mesmas foram secas por imersão em acetona e mantidas em estufa numa temperatura de 100°C por um período de 24 horas, a fim de que a água fosse retirada cessando as reações, possibilitando, assim, um acompanhamento da hidratação das pastas. As amostras que não apresentavam endurecimento parcial ou total (amostras 1 e 2) foram misturadas a acetona, após ser retirado o excesso deste reagente da mistura, foram encaminhadas para a estufa. A tabela 3.17 mostra a identificação das amostras moldadas após 1, 2, 4,7 e 14 dias de idade.

Tabela 3.17 - Identificação das amostras analisadas

Identificação da amostra	Idade (dias)	Observação visual da amostra
Amostra 1	1	Sem endurecimento
Amostra 2	2	Sem endurecimento
Amostra 3	4	Parcialmente endurecida
Amostra 4	7	Totalmente endurecida
Amostra 5	14	Totalmente endurecida

### 3.2.2 Determinação do pH

As determinações do pH do cimento e do cimento com adição de 10% de ZnO foram realizadas segundo o método 9045 D (EPA, 1996) para determinação de pH em solos e resíduos. Este método consiste de um procedimento eletrométrico onde é possível medir pH de amostras que podem ser sólidas, lamas ou líquidas não aquosas. A amostra é misturada com água destilada e o pH da solução é medido.

Essa medida foi realizada para que fosse possível verificar a influência da adição do ZnO no pH do cimento. Com esse resultado é possível prever a distribuição das concentrações relativas das espécies de Zn neste pH (figura 3.11).

### 3.2.3 Difração de raios-x

Para que fosse possível acompanhar as transformações de fases ocorridas, nas pastas de cimento com 10% de adição de ZnO, com o transcorrer do tempo, as amostras foram submetidas à análise via difratometria de raios-x. O equipamento utilizado para estas análises foi um difratômetro Siemens D5000, do Instituto de Física da UFRGS. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de cobre, cujas medições foram de 2 a 140°, num passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo.

As amostras foram moídas em gral de ágata para que fosse obtida homogeneidade em relação ao tamanho de grão das mesmas.

### 3.2.4 Refinamento dos resultados obtidos via DRX

O refinamento dos resultados obtidos via DRX foi realizado na amostra 1, 3 e 4. Estas amostras foram escolhidas porque tanto visualmente (endurecimento da pastas) como nos resultados de DRX (transformação de fases), foram observadas mudanças significativas.

### **ANÁLISE DE DADOS**

A seguir será apresentada a forma com foram tratados os resultados obtidos através da difração de raios-x.

Os ajustes matemáticos, requerimentos experimentais e a forma e intensidade do pico foram tratados como citados no capítulo 1 na seção 1.2.1.

As áreas dos picos cristalinos foram obtidas através de ajustes matemáticos a partir da indexação das reflexões de Bragg utilizando o programa FULLPROF (Rodríguez; Carbajal, 1998). Para estes ajustes foi considerada a função pseudo-Voigt.

Os ajustes matemáticos realizados foram obtidos sem considerar as posições atômicas, mas levando em consideração os parâmetros de rede iniciais. Isto denota a confiabilidade dos resultados, em termos das posições dos picos não estarem sendo fixadas de forma arbitrária, mas de maneira a respeitarem uma dada simetria cristalina. Desta forma, não se faz um simples ajuste das curvas, mas um ajuste das posições dos picos difratados, também chamado de indexação das reflexões de Bragg (IRB). Os parâmetros de rede utilizados foram extraídos das fichas da base de dados JCPDF. Foram utilizadas as diversas possibilidades de grupos espaciais e parâmetros de rede, e realizada a IRB para cada uma destas possibilidades até que se pudesse encontrar a opção que melhor ajustasse os picos destas fases, fornecendo o grupo espacial e parâmetros de rede conforme tabela 3.18, 3.19 e 3.20.

Tabela 3.18 - Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra 1.

Fase	Simetria	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Romboedral	R 3 m	7.178	7.178	24.682	90.0	90.0	120.0
ZnO	Hexagonal	P 63 m c	3.240	3.240	5.206	90.0	90.0	120.0
MgO	Cúbico	F m -3 m	4.217	4.217	4.217	90.0	90.0	90.0
Ca <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ortorrômico	P 21 21 21	15.23	15.23	15.23	90.0	90.0	90.0
Ca <sub>2</sub> MgO.7FeO.6Si <sub>1,7</sub> O <sub>7</sub>	Tretagonal	P -4 21 m	7.81	7.81	5.06	90.0	90.0	90.0
CaSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Monoclínica	C 1 2/c 1	10.47	15.15	6.51	90.0	151.5	90.0

Tabela 3.19 - Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra 3.

Fase	Simetria	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Romboedral	R 3 m	7.178	7.178	24.682	90.0	90.0	120.0
ZnO	Hexagonal	P 63 m c	3.240	3.240	5.206	90.0	90.0	120.0
MgO	Cúbico	F m -3 m	4.217	4.217	4.217	90.0	90.0	90.0
Ca(Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Monoclínica	P 1 21/c 1	6.384	10.977	5.756	90.0	78.02	90.0
Ca <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)	Monoclínica	P 21/m	3.88	5.58	10.14	90.0	116.0	90.0
Ca <sub>2</sub> MgO.7FeO.6Si <sub>1,7</sub> O <sub>7</sub>	Tretagonal	P -4 21 m	7.81	7.81	5.06	90.0	90.0	90.0

Tabela 3.20 - Parâmetros de rede resultantes da IRB na amostra 4.

Fase	Simetria	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Romboedral	R 3 m	7.178	7.178	24.682	90.0	90.0	120.0
Ca <sub>2</sub> MgO.7FeO.6Si <sub>1,7</sub> O <sub>7</sub>	Tretagonal	P -4 21 m	7.81	7.81	5.06	90.0	90.0	90.0
Ca(Zn <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	Monoclínica	P 1 21/c 1	6.384	10.977	5.756	90.0	78.02	90.0
Ca <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)	Monoclínica	P 21/m	3.88	5.58	10.14	90.0	116.0	90.0
Ca(OH) <sub>2</sub>	Trigonal	P -3 m	3.58	3.58	4.91	90.0	90.0	120.0
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)	Ortorrômico	P 21 21 21	9.487	9.179	10.666	90.0	90.0	90.0

Os valores de  $R_p$  obtidos para as amostras 1, 3 e 4 oscilaram entre 9 e 11 e os valores de  $R_B$  ficaram entre 0,9 e 0,2% para ambas as fases. Estes valores foram calculados a partir das equações 1.3 e 1.4 (seção 1.2.1).

### 3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de dispersão de energia

As amostras foram cortadas em um disco de corte, utilizando acetona como lubrificante. Após foram embutidas em resina para fibra de vidro e submetidas ao vácuo. Retirou-se o ar para possibilitar o preenchimento dos poros, evitando a quebra da amostra durante o lixamento que foi executado a seco. O polimento foi efetuado com pasta de diamante nas granulometrias de 4,0 e 1,0  $\mu\text{m}$ , utilizando-se álcool isopropílico como lubrificante (NIST, 2000). A seguir, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de carbono (C) de aproximadamente 22 nm de espessura, a fim de deixar o material com uma boa condutividade elétrica para melhorar o nível de emissão de elétrons. Por fim, as amostras foram analisadas no MEV, Jeol - modelo JSM 5800, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica - CEM/UFRGS. A tensão de aceleração utilizada para estas análises foi de 20 kV.

### 3.3 Resultados e discussões

#### 3.3.1 Determinação do pH

Na tabela 3.21 pode-se observar o pH determinado para as amostras de CPV-ARI e da pasta de cimento com 10% de adição de ZnO.

Tabela 3.21 - determinação do pH

Amostras	pH
Cimento	12,78
Cimento + 10% ZnO	12,00

Analisando-se a tabela 3.21 nota-se um pequeno decréscimo no pH do cimento com 10% de adição de ZnO em relação ao cimento. Na figura 3.11 (p.43) é possível observar que para um valor de pH 12, as espécies químicas do Zn presentes são os ânions de hidróxido de zinco  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , sendo que o ânion  $\text{Zn(OH)}_3^-$  encontra-se em maior quantidade.

Neste pH é provável que se formem compostos de Zn onde os ânions serão  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ .

Segundo Arliguie; Grandet (1990) e Hamilton; Sammes (1999) o retardo no início das reações de hidratação do cimento se dá devido à formação de uma camada amorfa de  $\text{Zn(OH)}_2$ . Analisando-se a figura 3.11 verifica-se que o  $\text{Zn(OH)}_2$  forma-se em pH 10, sendo que uma contribuição muito pequena desse íon é formada no pH 12, determinado para a pasta de cimento em estudo. Portanto, baseado nestes dados é possível sugerir que praticamente não há formação de  $\text{Zn(OH)}_2$  em pH 12, não sendo possível que este composto possa ser o responsável pelo atraso da pega na pasta de cimento contendo adição de 10% de ZnO.

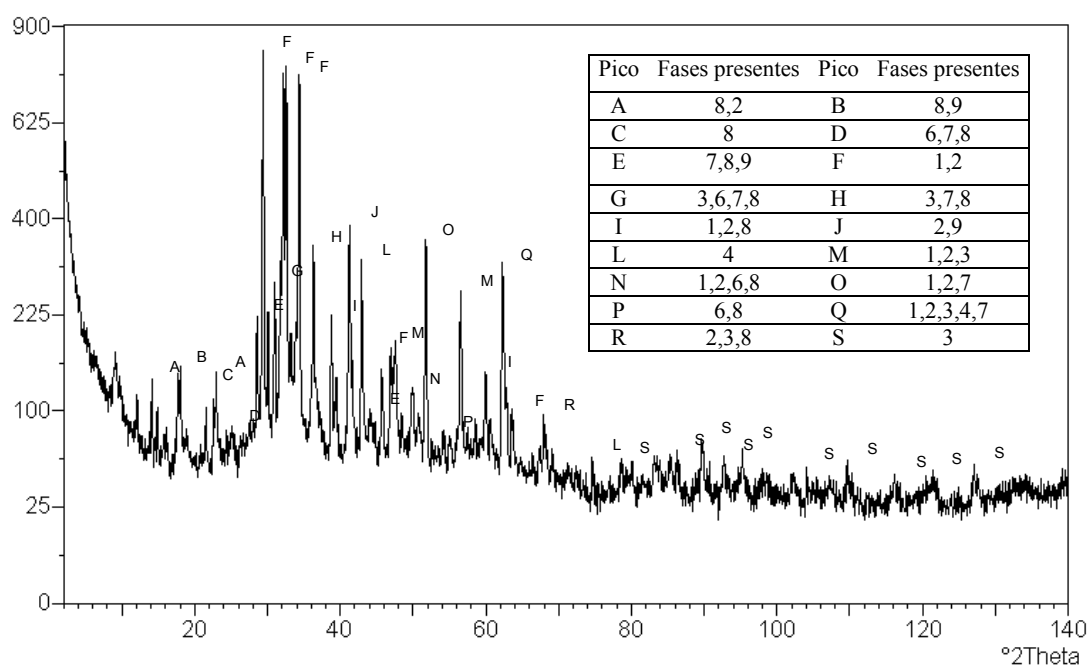
#### 3.3.2 Difração de Raios-X

Para determinar as fases existentes nas amostras com idades diferentes, estas foram submetidas à análise via DRX.

Para exemplificar os resultados obtidos, na figura 3.14 apresenta-se o difratograma da amostra 4.



contagens/s



1. Silica óxido cálcio magnésio e alumínio -  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$
2. Silicato de cálcio -  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$
3. Zincita -  $\text{ZnO}$
4. Periclásio -  $\text{MgO}$
5. Gipsita -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6. Silicato de cálcio magnésio e ferro -  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$
7. Hidróxido de zinco e cálcio hidratado -  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
8. Laumantita -  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

Figura 3.14 - Difratograma da amostra 4.

Na tabela 3.22 estão listadas as fases encontradas nas amostras ao longo da idade.

Tabela 3.22 - Fases presentes nas amostras nas diferentes idades

Nº	Fases	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
1	$\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$	X	X	X	X	X
2	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	X	X	X	X	X
3	$\text{ZnO}$	X	X	X		
4	$\text{MgO}$	X	X	X		
5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	X	X	X		
6	$\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$	X				
7	$\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$	X	X	X	X	X
8	$\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	X	X	X
9	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$			X	X	X
10	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$				X	X
11	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$				X	X
12	$\text{Ca}(\text{OH})_2$				X	X

A partir dos resultados da análise via DRX, mostrados na tabela 3.22, é possível avaliar as mudanças de fases não hidratadas e o surgimento de fases hidratadas em função do tempo, mais precisamente, 1, 2, 4, 7 e 14 dias após a moldagem das amostras.

A seguir são apresentadas algumas considerações com relação às transformações ocorridas.

#### ***Após a idade de 1 dia (amostra 1)***

As fases cristalinas identificadas na amostra 1 foram:  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ . Cabe salientar que as fases  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$  foram detectadas com sobreposição de seus picos de identificação, o que pode colocar em dúvida a existência ou não das mesmas. Sabe-se que a fase não hidratada  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é adicionada ao cimento para evitar a pega instantânea do mesmo (Neville, 1997 e Mehta; Monteiro, 1994), portanto sua presença já era esperada. Já para as outras duas fases ( $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$  e  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ), foi necessária a utilização de uma técnica complementar para a confirmação das mesmas.

O  $\text{ZnO}$  foi detectado (como adicionado nas pastas de cimento).

O CPV-ARI utilizado, segundo a NBRNM65 (ABNT,2002), apresentou um tempo de fim de pega de 206 min (tabela 3.11). A pasta de cimento da amostra 1 possui 1 dia de idade e nenhuma perda na plasticidade da mesma foi observada. A caracterização via DRX e a observação visual desta pasta evidenciam que as reações de hidratação na amostra 1 não iniciaram. Além disso, compostos não hidratados como  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$  e  $\text{MgO}$  (Neville; 1997 e Mehta; Monteiro,1994) foram identificados, evidenciando que as reações de hidratação ainda não iniciaram.

#### ***Após a idade de 2 dias (amostra 2)***

Os compostos cristalinos identificadas na amostra 2 foram:  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$  e  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

O  $\text{ZnO}$  continua presente nesta amostra, mas outra fase contendo  $\text{Zn}$  passa a ser detectada:  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Apesar de nenhuma outra fase hidratada ser detectada, visualmente a amostra permaneceu sem endurecimento e de fases não hidratadas continuarem sendo identificadas ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), a formação desta nova fase contendo  $\text{Zn}$  pode sugerir o início das reações de hidratação da pasta de cimento (Arligue; Grandet, 1990 e Hamilton; Sammes 1999).

A fase não hidratada  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$  não é mais detectada.

### ***Após a idade de 4 dias (amostra 3)***

As fases cristalinas identificadas na amostra 2 foram:  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ .

Os compostos de Zn detectados são os mesmos da amostra 2.

Existem duas diferenças em relação à amostra 2, a formação da fase  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$  e o início das reações de hidratação na pasta, são perceptíveis visualmente (parcialmente endurecidas).

### ***Após a idade de 7 dias (amostra 4)***

Nesta amostra as fases identificadas foram:  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$ , e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

As fases não hidratadas  $\text{MgO}$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  não são detectadas nesta amostra. A ausência da fase  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  já era esperada, pois durante a hidratação das pastas de cimento forma-se um gel de cimento que constitui a massa coesiva do mesmo. Portanto, a transformação desta fase já era esperada como consequência das reações de hidratação das pastas de cimento.

A presença dos compostos característicos da hidratação do cimento,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  são identificados. Além disso, o acontecimento efetivo das reações de hidratação na pasta é perceptível visualmente (totalmente endurecida).

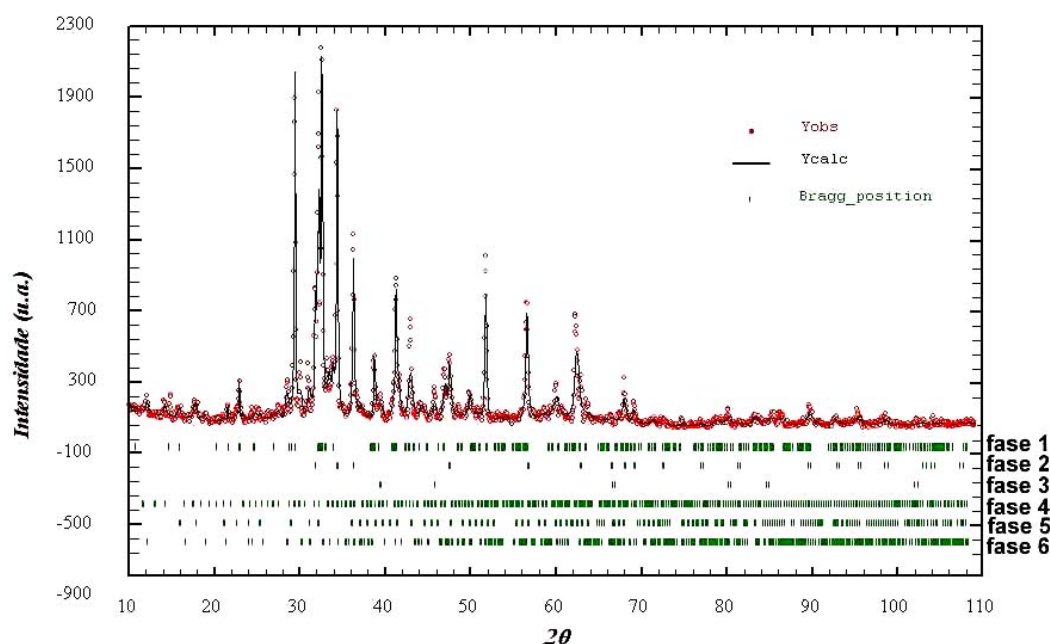
O  $\text{ZnO}$  não está mais presente na amostra 4. O Zn é detectado somente sob a forma  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sugerindo que a hidratação das pastas de cimento ocorre quando há formação destes, conforme citado por Arliguie; Grandet (1990) e Hamilton; Sammes (1999). Estes autores citam a formação de uma camada amorfa de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , composto intermediário que impediria as reações de hidratação. Este não poderia ser detectado por DRX, já que esta técnica só é efetiva para compostos cristalinos.

### ***Após a idade de 14 dias (amostra 5)***

Na amostra 5 as fases cristalinas encontradas são as mesmas da amostra 4.

#### **3.3.3 Refinamento dos resultados obtidos via DRX**

As IRB obtidas pelo programa FULLPROF para a amostra 1 são observadas na figura 3.15.



Fase1	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$
Fase 2	ZnO
Fase 3	MgO
Fase 4	$\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$
Fase 5	$\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 0.7\text{FeO} \cdot 0.6\text{Si}_{1.7}\text{O}$
Fase 6	$\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura 3.15 - Difratoograma da amostra 1.

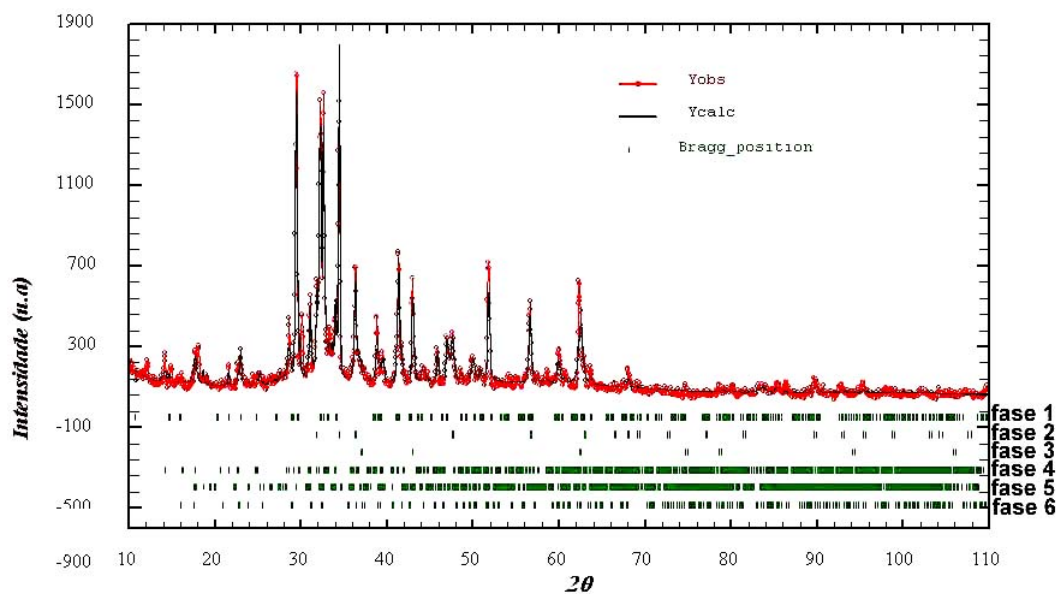
Para estes ajustes matemáticos, após testar as diversas possibilidades de grupos espaciais e parâmetros de rede, obtiveram-se os valores que podem ser verificados na tabela 3.18 (p.56). Inicialmente, observa-se as fases  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , MgO,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 0.7\text{FeO} \cdot 0.6\text{Si}_{1.7}\text{O}_7$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  esperados na pasta de cimento antes da hidratação.

A fase ZnO foi detectada como adicionada. Estes resultados confirmam os compostos encontrados via DRX para a amostra 1.

Os valores de parâmetros de rede da fase  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$  não foram encaixados durante o refinamento, isto indica que esta fase não está presente. Cabe salientar que a mesma foi observada em picos de identificação sobrepostos, colocando em dúvida sua presença, que não foi confirmada via refinamento de Rietveld.

As fases cristalinas que compõem a amostra 1 são:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 0.7\text{FeO} \cdot 0.6\text{Si}_{1.7}\text{O}_7$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Na amostra 3, as IRB obtidas pelo programa FULLPROF são observadas na figura 3.16 (p.56).



Fase1	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$
Fase 2	$\text{ZnO}$
Fase 3	$\text{MgO}$
Fase 4	$\text{Ca}(\text{Zn}_2(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$
Fase 5	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Fase 6	$\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 0.7\text{FeO} \cdot 0.6\text{Si}_{1.7}\text{O}_7$

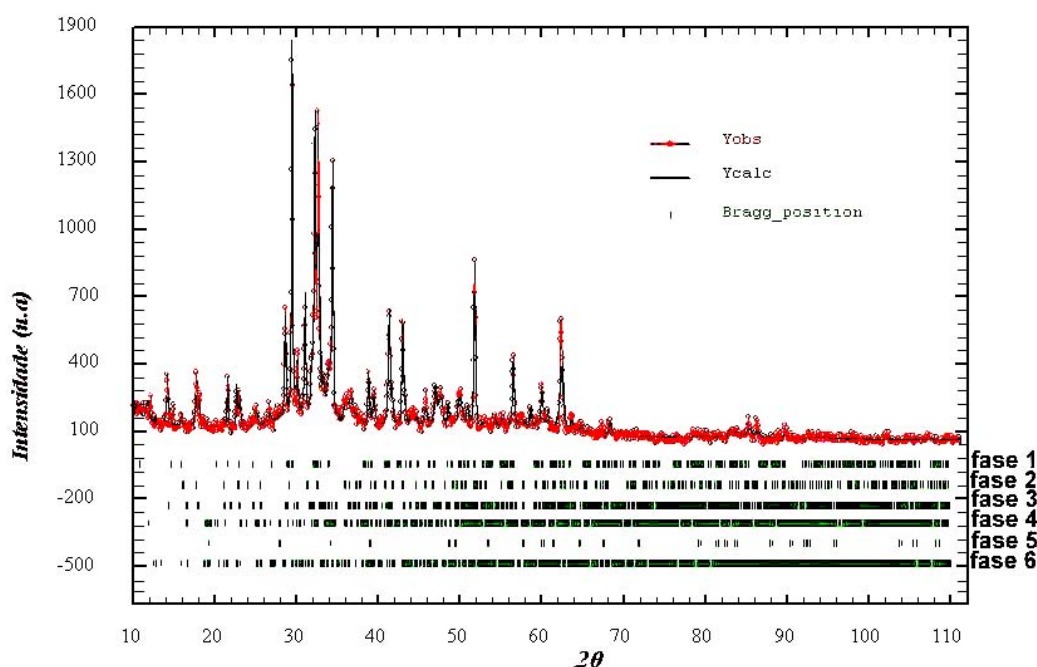
Figura 3.16 - Difratograma da amostra 3.

Na figura 3.16 foram identificadas 7 fases ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ca}(\text{Zn}_2(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 0.7\text{FeO} \cdot 0.6\text{Si}_{1.7}\text{O}_7$ , seus grupos espaciais e parâmetros de rede são encontrados na tabela 3.19. A partir destas fases pode-se verificar o início das reações de hidratação identificado principalmente pela formação do composto hidratado  $\text{Ca}(\text{Zn}_2(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$ . Além disso, na amostra 3 o elemento Zn continua sendo observado na fase cristalina  $\text{ZnO}$ . A coexistência destas duas formas do elemento Zn indica que as reações de hidratação estão ocorrendo nesta pasta de cimento.

Da mesma forma que na amostra 1, os valores de parâmetros de rede da fase  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$  não foram refinados, evidenciando que esta fase também não está presente nesta amostra.

A fase  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , encontrada anteriormente no difratograma de DRX, não foi refinada, indicando que a mesma não está presente nesta amostra. Esta ausência (fase não hidratada) evidencia ainda mais que as reações de hidratação estão acontecendo nesta pasta de cimento.

As IRB obtidas pelo programa FULLPROF para a amostra 4 são observadas na figura 3.17 (p.56).



Fase1	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$
Fase 2	$\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$
Fase 3	$\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fase 4	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Fase 5	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$
Fase 6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figura 3.17 - Difratograma da amostra 4.

Na figura 3.17, as fases identificadas foram  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Como visto anteriormente nos resultados de DRX, as fases de hidratação são mais evidentes nesta amostra. O elemento Zn apresenta-se somente na forma do composto hidratado  $\text{Ca}(\text{Zn}_2(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$ . Além disso, as fases  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$ , produtos característicos da hidratação das pastas de cimento, passam a ser detectadas.

A  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$  identificada via DRX não foi confirmada via refinamento de Rietveld, isto indicando que esta fase não está presente nesta amostra.

Na tabela 3.23 encontram-se as fases detectadas via DRX e refinamento de Rietveld, nas amostras 1, 3 e 4.

Tabela 3.23 - Fases detectadas via DRX e refinamento de Rietveld, nas amostras 1, 3 e 4

Fases	Amostra 1	Amostra 3	Amostra 4
$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	X	X	X
ZnO	X	X	
MgO	X	X	
$\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	X		
$\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$	X		
$\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$	X	X	X
$\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		X	X
$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$		X	X
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$			X
$\text{Ca}(\text{OH})_2$			X

Na tabela 3.23, nota-se que os compostos de hidratação ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) das pastas de cimento se formam a partir do momento que o ZnO deixa de ser detectado e o  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é identificado. Além disso, visualmente a perda da plasticidade da pasta começa a ser percebida no momento em que os dois compostos de Zn (ZnO e  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) são identificados simultaneamente. Isto evidencia que as reações de hidratação da pasta de cimento contendo ZnO iniciam a partir do momento que este composto reage com os compostos do cimento, formando o  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Estes resultados são contraditórios aos resultados encontrados por Mollah et al (1992), que sugerem a formação de uma camada de  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$  que não permite o transporte de água para a fase  $\text{C}_3\text{S}$ .

Já para os pesquisadores Arliguie; Grandet (1990) e Hamilton; Sammes (1999) as reações de hidratação dessas pastas ocorrem a partir da formação do  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Eles afirmam que o retardo destas reações é devido à formação de uma camada amorfa de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Como mencionado anteriormente, as técnicas utilizadas até o momento detectam somente compostos cristalinos, portanto a formação deste composto amorfo não pode ser detectada pelas mesmas. No entanto, analisando-se a figura 3.11, nota-se que para pH 12, medido durante este estudo, é provável que se formem compostos de Zn onde os ânions serão  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  isto que impossibilitaria a formação do composto amorfo.

Além disso, o ZnO é praticamente insolúvel em água (<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/zincoxide>), o que possibilitaria sugerir que o retardo das reações de hidratação poderia ser atribuído a esse composto, que inicialmente formaria uma camada insolúvel, impedindo que a água entrasse em contato com os grãos de cimento. Com o rompimento dessa camada, a formação dos ânions  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  e  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  se efetivaria, ligando-se aos íons  $\text{Ca}^{+2}$  da dupla camada para formar a tripla camada (Mollah et al, 1995). Com a diminuição da disponibilidade destes ânions, os compostos de hidratação do cimento seriam formados.

Cabe salientar que durante a hidratação das pastas de cimento com adição de ZnO, a etringita, fase formada no primeiro estágio da hidratação dos cimentos (Neville, 1997 e Mehta; Monteiro, 1994), não foi detectada. Li, X.D. et al (2001) também não encontraram essa fase durante a hidratação de uma pasta de cimento que continha lama de galvanoplastia com 12% de Zn. Estes autores não justificaram a não existência desta fase. Neste trabalho não foram realizados estudos específicos para explicar a ausência da etringita.

#### 3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Análise de micro-regiões por EDS

As amostras com idades de 1, 2, 4 e 7 dias foram analisadas via MEV (elétrons retroespalhados) com o objetivo de identificar a morfologia das fases observadas na análise via DRX. A composição química elementar indicativa destas fases foi analisada por EDS acoplada ao MEV.

Na análise via MEV, usando elétrons retroespalhados, os metais pesados são caracterizados por possuírem aparência mais brilhante. Nas amostras cujos resultados



são apresentados nas figuras 3.18, 3.19, 3.20, e 3.21, várias regiões com essa aparência foram analisadas a fim de tentar identificar os compostos de Zn.

Na figura 3.18, que representa a amostra 1 com idade de 1 dia, encontram-se as fases analisadas com os seus principais elementos químicos constituintes.

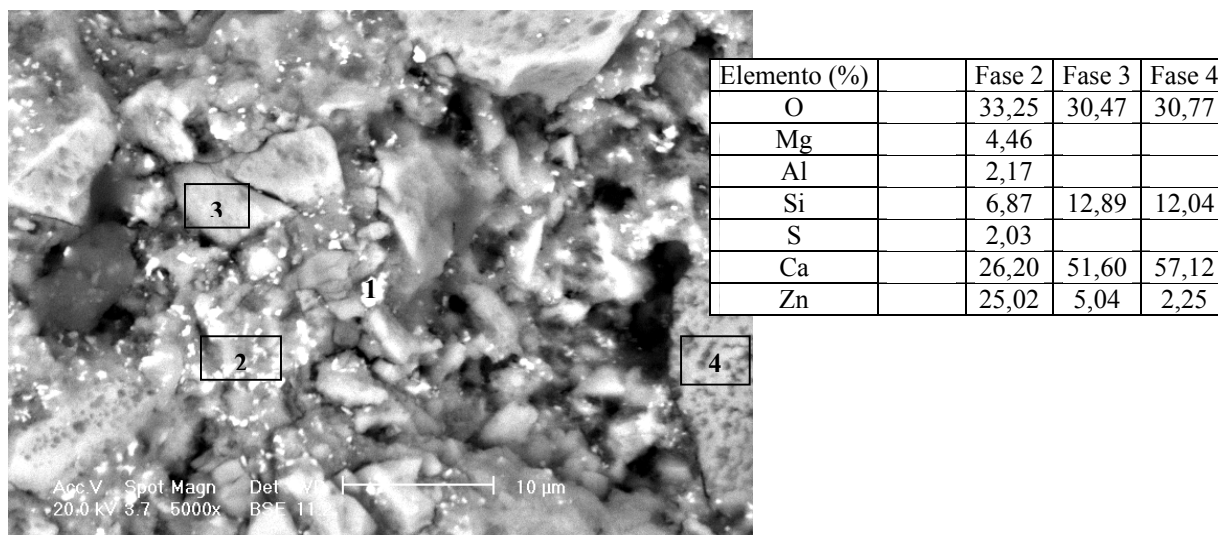


Figura 3.18 - Micrografia de análise no MEV da amostra 1 (1 dia de idade) com análise pontual das fases 1, 2, 3 e 4 realizada no EDS – Elétrons retroespalhados –Aumento 5000X.

Analisando-se as fases encontradas na figura 3.18, é possível verificar que as fases 1 e 2 possuem teores de todos os elementos encontrados nas fases detectadas no DRX desta amostra. Isto pode ser devido ao fato de a partícula analisada ser muito pequena (fase 1) e a sonda estar analisando também regiões próximas à fase 1 (American Society for Testing Materials, 2002), ou ainda, ao efeito da pêra de ionização, onde a sonda analisa não só a área da fase 2, mas penetra analisando a matriz da amostra (Kiss,1992).

As fases 3 e 4 são compostas principalmente pelos elementos Ca, Si e O com pequenos teores de Zn. Considerando-se os efeitos citados acima se pode sugerir que esta seja a fase  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  encontrada via DRX.

Na figura 3.19, que representa a amostra 2, com idade de 2 dias, foram analisadas três regiões.

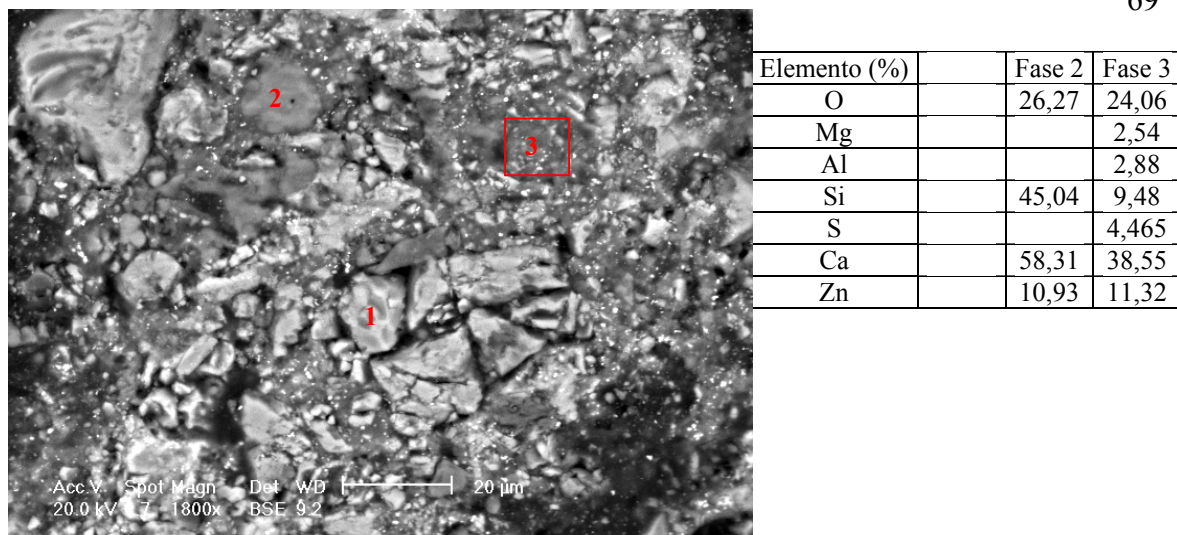


Figura 3.19 - Micrografia de análise no MEV da amostra 2 (2 dias de idade) com análise pontual das fases 1, 2 e 3 realizada no EDS- Elétrons retroespalhados- Aumento 1800X.

Na figura 3.19 foram analisadas três fases distintas. A fase 1 é composta pelos elementos Ca, Si e O que pode ser associada ao  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , encontrado na análise de DRX.

Na fase 2 os elementos detectados foram Ca, Si, O e Zn, uma fase composta por estes quatro elementos não foi encontrada via DRX. Como o teor de Zn não é baixo (10,93%), considerando o efeito de pêra de ionização, pode-se sugerir que este resultado analítico representa as fases  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  e a ZnO, detectadas na DRX.

A microrregião representada pela fase 3, apesar de ser caracterizada por pontos brilhantes associados ao Zn, possui teores de todos os elementos encontrados no DRX.

A figura 3.20 representa a amostra 3, com idade de 4 dias.

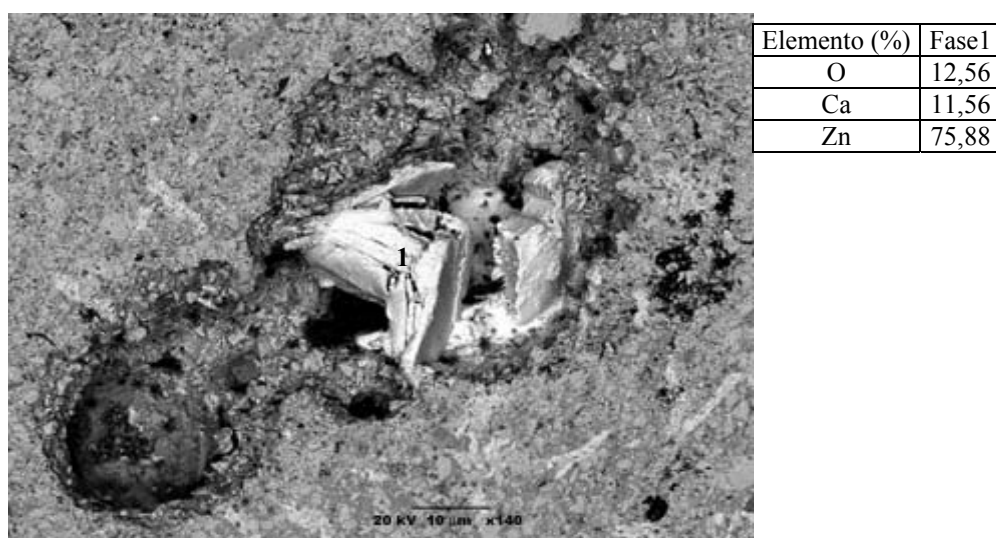


Figura 3.20 - Micrografia de análise no MEV da amostra 3 (4 dias de idade) com análise pontual da fase 1 realizada no EDS- Elétrons retroespalhados -Aumento 140X.

Na figura 3.20 foi possível observar a fase 1 constituída pelos elementos Ca, Zn e O, a fase  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  também foi detectada via DRX. Cabe salientar que o início das reações de hidratação é notado visualmente sendo que a pasta torna-se parcialmente endurecida.

A figura 3.21 representa a amostra 4, com 7 dias de idade.

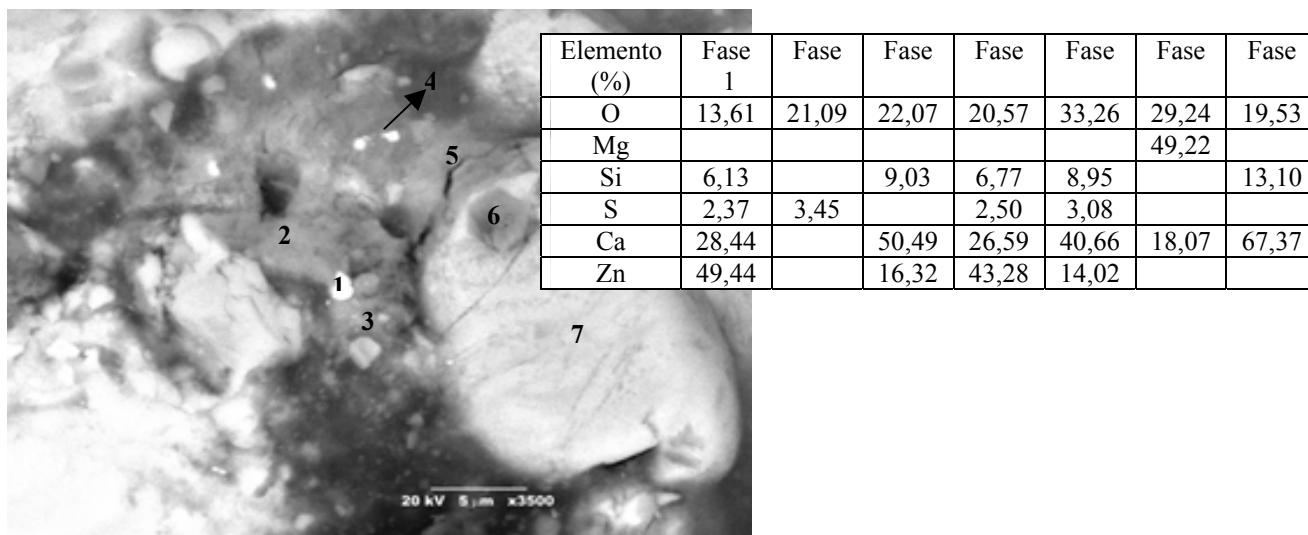


Figura 3.21 - Micrografia de análise no MEV da amostra 4 (7 dias de idade) com análise pontual das fases 1,2, 3,4,5,6,e 7 realizada no EDS- Elétrons retroespalhados – Aumento 3500X.

Na figura 3.21 pode-se observar 7 fases. As fases 1 e 4 podem ser consideradas iguais, pois são compostas pelos mesmos elementos químicos (Zn, Ca, S, Si e O) e possuem teores semelhantes.

As fases 3 e 5 possuem os mesmos elementos das fases 1 e 4, diminuindo um pouco o teor de Zn e aumentando o teor de Ca.

Na amostra 4 nenhuma fase contendo estes elementos foi identificada via DRX. Os elementos químicos identificados são constituintes de uma fase contendo Ca, Si e O (provavelmente  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$ ) e uma com Ca, Zn e O ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Como estas fases são pequenas (aproximadamente  $1,5 \mu\text{m}$  de diâmetro), provavelmente a sonda está analisando também regiões vizinhas (efeito pên).

Na fase 2 observa-se a presença do elemento Mg, não detectado nas fases anteriormente citadas (fases 1, 3, 4 e 5).

A fase 6 é composta por Ca, Si, Mg e O. Nenhuma fase contendo esses elementos foi observada na análise de DRX.

A composição química elementar da fase 7 é composta por Ca, Si e O. Esta pode ser:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$ . O hidrogênio (H) é um elemento muito leve, o erro associado à análise deste elemento é devido às baixas energias de raios-x emitidas, portanto este elemento não pode ser analisado via EDS. Esta limitação da técnica analítica não possibilita a distinção destas duas fases que diferem na sua composição elementar somente pela presença ou ausência do H.

Analisando-se as fases contendo Zn via EDS, é possível concluir que as amostras 1, 2 e 3 não apresentaram uma fase cuja composição química elementar fosse indicativa do composto ZnO. As partículas desta fase são muito pequenas (da ordem de 1  $\mu\text{m}$ ), impossibilitando a análise via EDS. Portanto, para que fosse possível verificar a distribuição elementar dos elementos nas fases, utilizou-se a técnica de mapeamento por raios-x característicos (seção 1.4.1)

### 3.3.5 Mapeamento por raios-x característicos

As amostras 1, 3 e 7 foram submetidas ao mapeamento por raios-x característicos para que se pudesse avaliar as distribuições dos elementos Zn, Ca, Si e O nas suas respectivas fases.

Na figura 3.22 encontram-se os resultados obtido para a amostra 1.

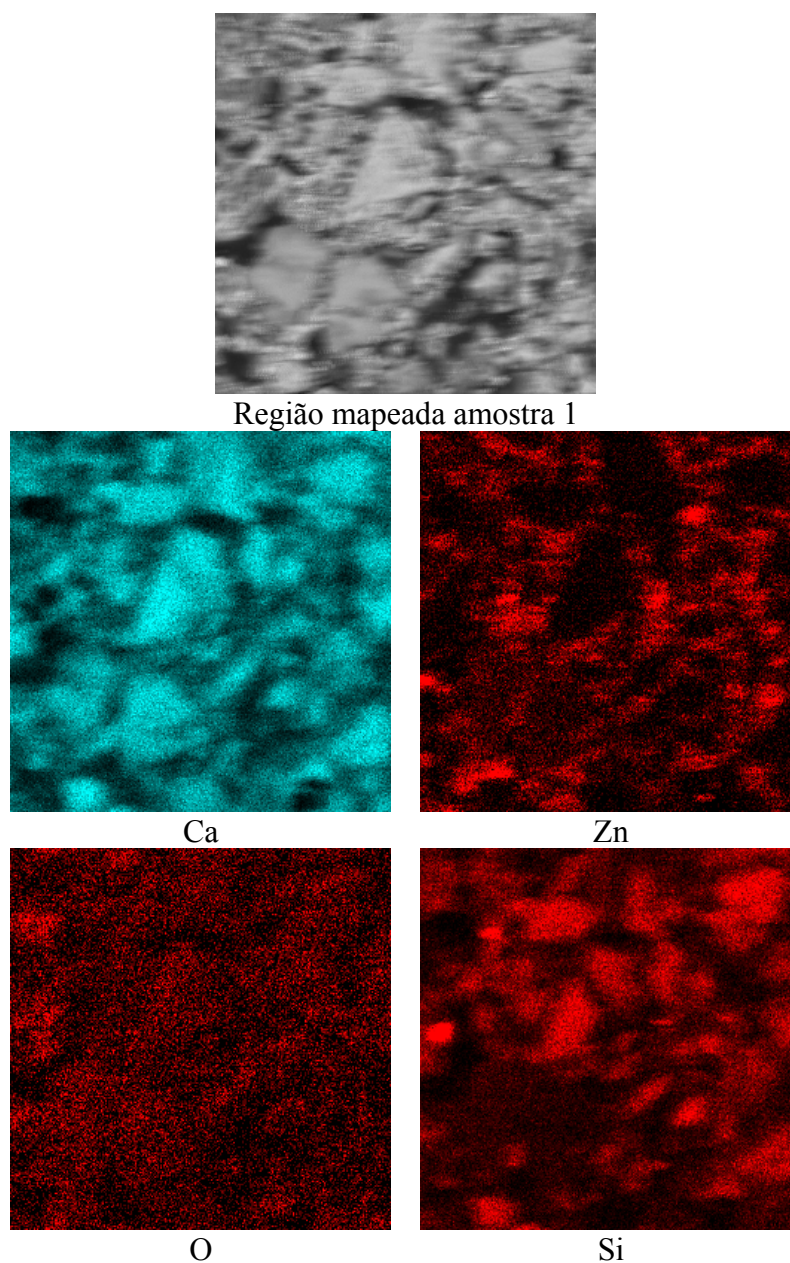


Figura 3.22 - Mapeamento de raios-x característicos da amostra 1 para os elementos Ca, Zn, O e Si.

Analisando-se a figura 3.22 é possível observar que os elementos Zn e Ca estão distribuídos em regiões distintas. Esse resultado confirma os resultados obtidos via DRX e refinamento de Rietveld, onde na amostra 1 o único composto detectado contendo Zn é o ZnO. O elemento O encontra-se distribuído por toda a área analisada, não sendo possível associá-lo somente ao Zn, ou seja, ZnO.

O elemento Si encontra-se distribuído nas mesmas regiões onde o Ca está presente. Para a amostra 1 os resultados obtidos via DRX, refinamento de Rietveld e

MEV detectaram uma fase composta por estes dois elementos:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ . Este composto também foi identificado via DRX na bibliografia (Hamilton; Sammes, 1999)

Na figura 3.23 é possível observar os resultados obtidos para a amostra 3.

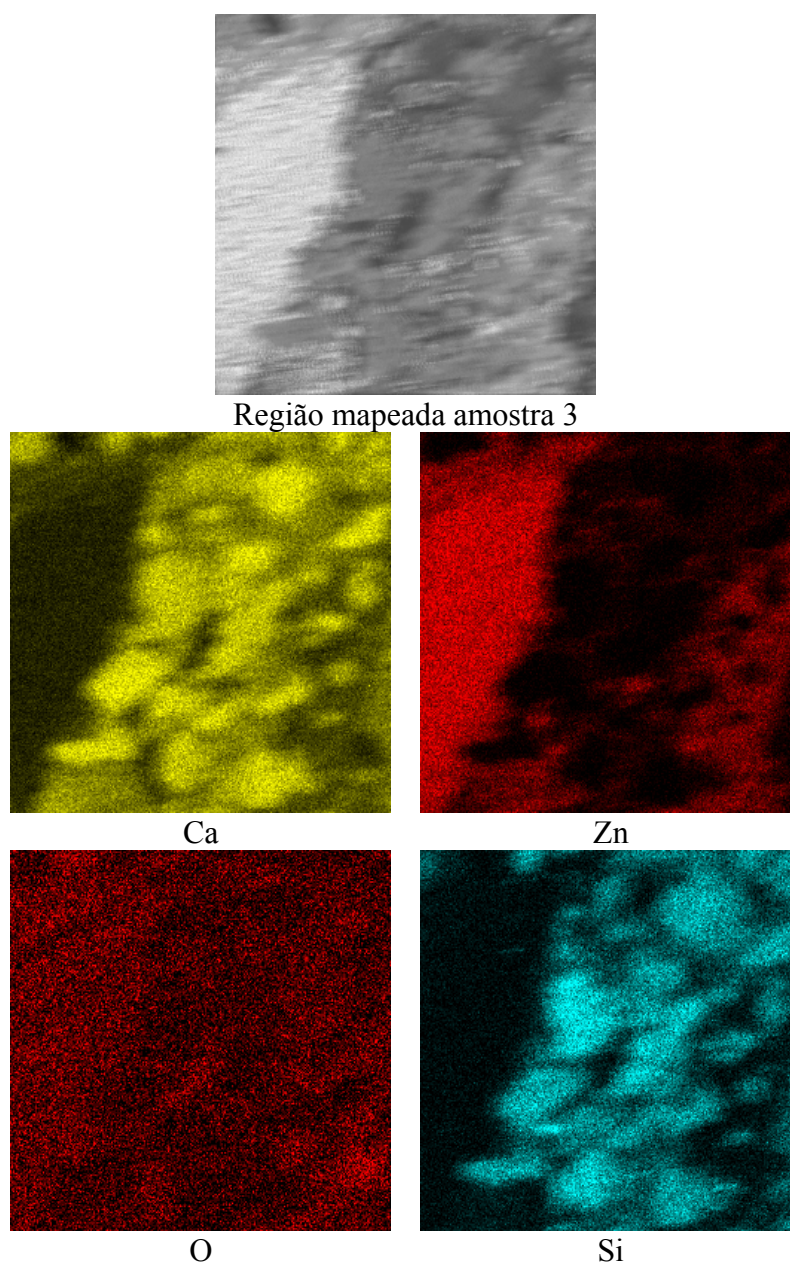


Figura 3.23 - Mapeamento de raios-x característicos da amostra 3 para os elementos Ca, Zn, O e Si.

Na figura 3.23 nota-se que o elemento Zn encontra-se distribuído de forma isolada na maior parte da região analisada. Em uma pequena porção desta, o mesmo encontra-se sobreposto ao Ca, evidenciando a formação de uma fase que contém estes dois elementos. A fase  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi detectada pelas outras técnicas utilizadas durante esse estudo.

Os elementos O e Si encontram-se distribuídos como observado na amostra 1.

Na figura 3.24 encontram-se os resultados obtidos para a amostra 4.

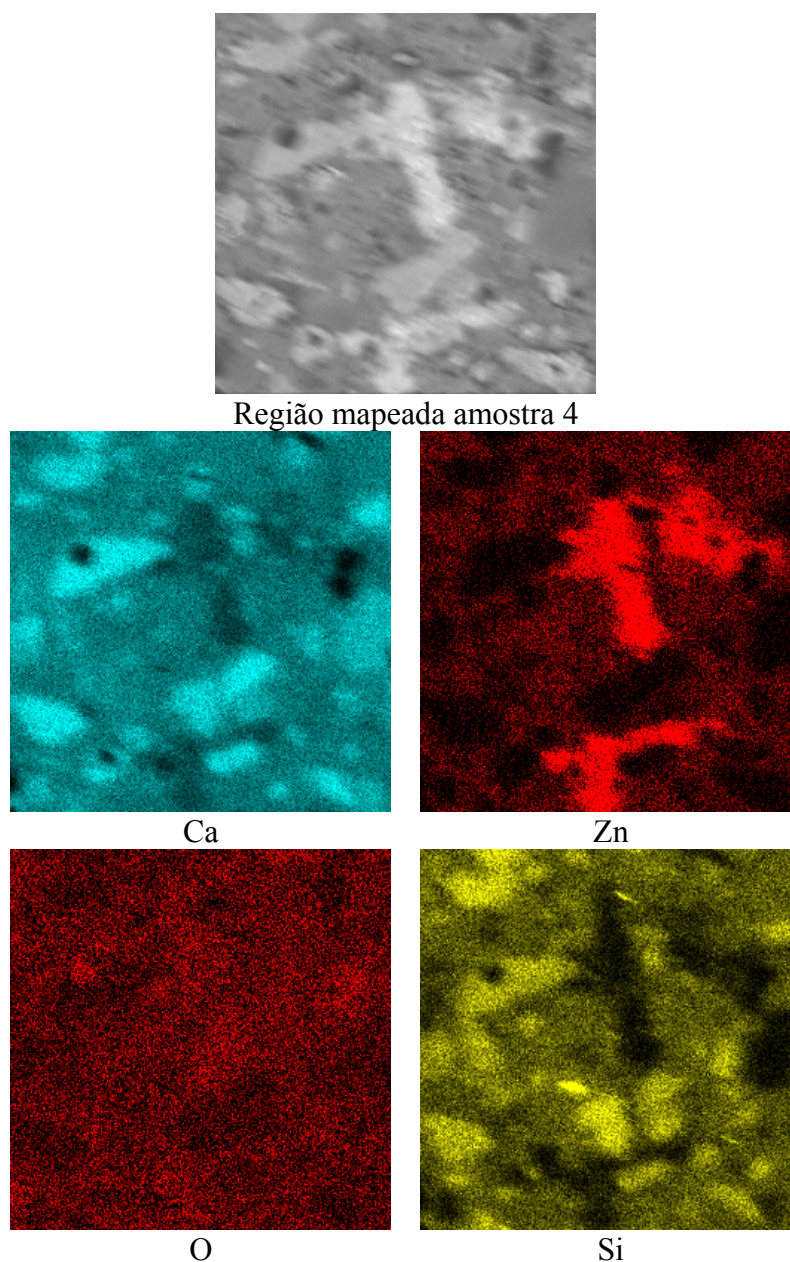


Figura 3.24 - Mapeamento de raios-x característicos da amostra 4 para os elementos Ca, Zn, O e Si.

Analisando-se a distribuição do Zn na figura 3.24, é possível notar que o mesmo está distribuído pela matriz da amostra, encontrando-se em maior concentração em alguns pontos isolados. O Ca também está na matriz da amostra, nestas regiões há coincidência na distribuição destes dois elementos (Ca e Zn). Este resultado está em concordância com os resultados observados via DRX e refinamento de Rietveld, onde o composto  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi detectado. Nas áreas de maior concentração de Zn, o Ca está em menor quantidade, nesta região poderia estar sendo formado o composto

amorfo  $\text{Zn(OH)}_2$ . Segundo Mollah et al (1995) este composto seria formado juntamente com os compostos de hidratação do cimento, mas levando em conta os ânions de Zn formados no pH 12 já discutidos (seção 3.3), provavelmente nestas áreas também se encontra uma fase formada por Ca, Zn e O.

Para facilitar a visualização destes resultados, as imagens mapeadas para as amostras 1, 3 e 4 para os elementos Ca e Zn foram sobrepostas. Desta forma é possível visualizar a região onde há coexistência destes dois elementos. Na figura 3.25 é possível observar os resultados para esta sobreposição.

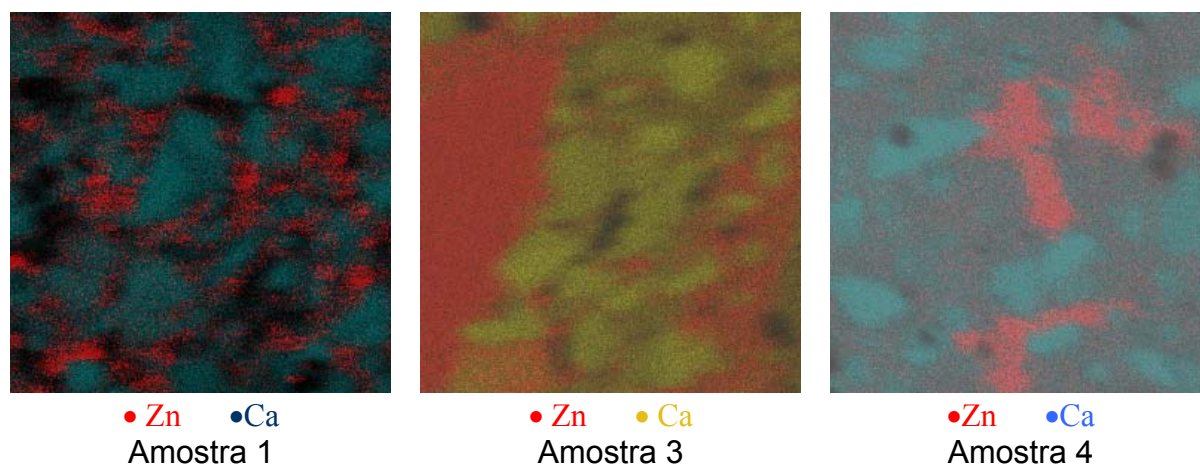


Figura 3.25 - Sobreposição da distribuição dos elementos Ca e Zn nas amostras 1, 3 e 4, com os prováveis compostos presentes nas diferentes.

Na figura 3.25 nota-se que na amostra 1 o Zn e o Ca estão distribuídos em regiões distintas. Já para a amostra 3 é possível verificar algumas regiões onde estes elementos estão sobrepostos. Na amostra 4 os mesmos estão distribuídos por toda a matriz da amostra.

Comparando-se os resultados obtidos com a bibliografia consultada, nota-se que a formação do composto  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  parece permitir que as reações de hidratação da pasta de cimento contendo Zn sejam efetivadas. Esta constatação está de acordo com as conclusões de Arliguie; Grandet (1990) e Hamilton; Sammes (1999). Estes autores afirmam que a formação de uma camada amorfa de  $\text{Zn(OH)}_2$  seria a responsável pelo retardo do início das reações de hidratação destas pastas. As técnicas utilizadas neste estudo não permitiram a identificação deste composto. Baseado nos dados termodinâmicos (figura 3.11), onde constata-se que para o pH 12 os compostos de Zn formados são  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , conclui-se que neste caso, o ZnO é hidratado (hidrolisado) preferencialmente. Como o sistema é pastoso a difusão da água é mais



lenta, hidratando primeiramente o ZnO. Este composto pode então “bloquear” a entrada de água até o C<sub>3</sub>S. Após o consumo dos ânions  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , pelo elemento cálcio, formando o composto  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (detectado via DRX, refinamento de Rietveld e mapeamento por raios-x característicos), inicia-se a hidratação do C<sub>3</sub>S.

Mollah et al (1995) afirmam que os íons Zn e Ca não possuem nenhuma interação específica, portanto a formação da fase intermediária  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6$  seria a responsável pelo retardo nas reações de hidratação das pastas de cimento contendo Zn.

Meurer (2004) afirma que as ligações que ocorrem entre o Zn e a superfície das partículas são fortes e possuem caráter mais covalente que iônico, formando complexos de esfera interna. Na formação destes compostos nenhuma molécula de água se interpõe entre o grupo funcional de superfície e o íon que se liga a ele, formando, portanto, um composto estável (Mc Bride, 1994).

Levando-se em conta os resultados obtidos, onde os compostos de hidratação são identificados a partir do momento que o composto  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  é formado, conclui-se que o mesmo é um composto estável, encontrado nas pastas de cimento após sua hidratação.

### 3.3.6 Modelo proposto

Baseado nos resultados obtidos durante este trabalho foi possível propor um modelo onde se busca explicar o motivo do retardo das reações de hidratação dessas pastas de cimento.

A figura 3.26, 3.27 e 3.28 apresentam o modelo proposto para a hidratação das pastas de cimento contendo ZnO, a partir dos resultados obtidos neste estudo, cuja hidratação se desenvolve em três etapas.

O modelo proposto possui três etapas:

**1° Etapa)** Hidratação preferencial do ZnO que em pH 12 origina os ânions  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ .

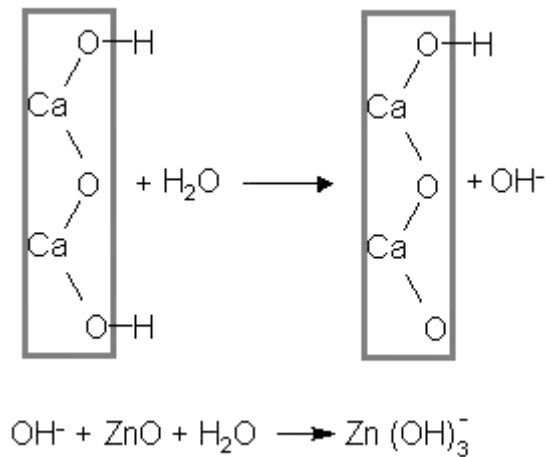


Figura 3.26 - Primeira etapa da hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.

**2° Etapa)** Os ânions  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  combinam-se aos cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , dando origem ao composto hidratado,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que precipita e sai do sistema.

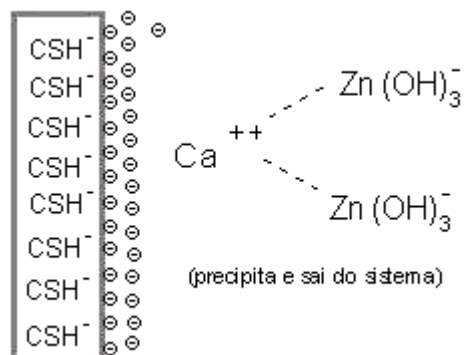


Figura 3.27 - Segunda etapa da hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.

**3º Etapa)** Após a formação deste composto, com o conseqüente consumo dos íons de Zn disponíveis, formam-se compostos hidratados C-S-H e CH. Estes compostos hidratados são representados, neste estudo, pelas fases  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , respectivamente. As reações de hidratação acontecem e há o endurecimento da pasta.

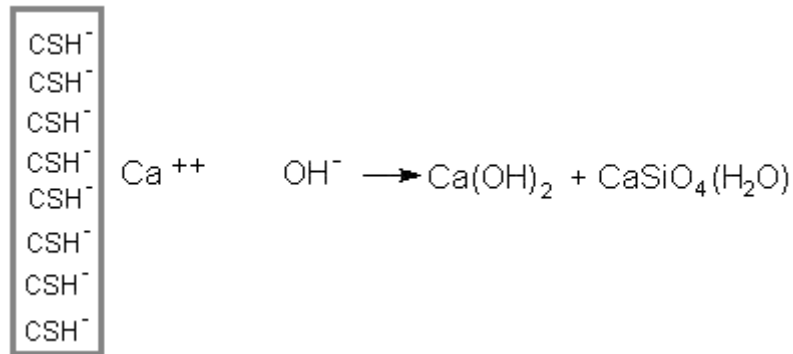


Figura 3.28 - Terceira etapa da hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.

Na figura 3.29 é possível observar a representação esquemática das três etapas de hidratação das pastas de cimento com adição de ZnO.

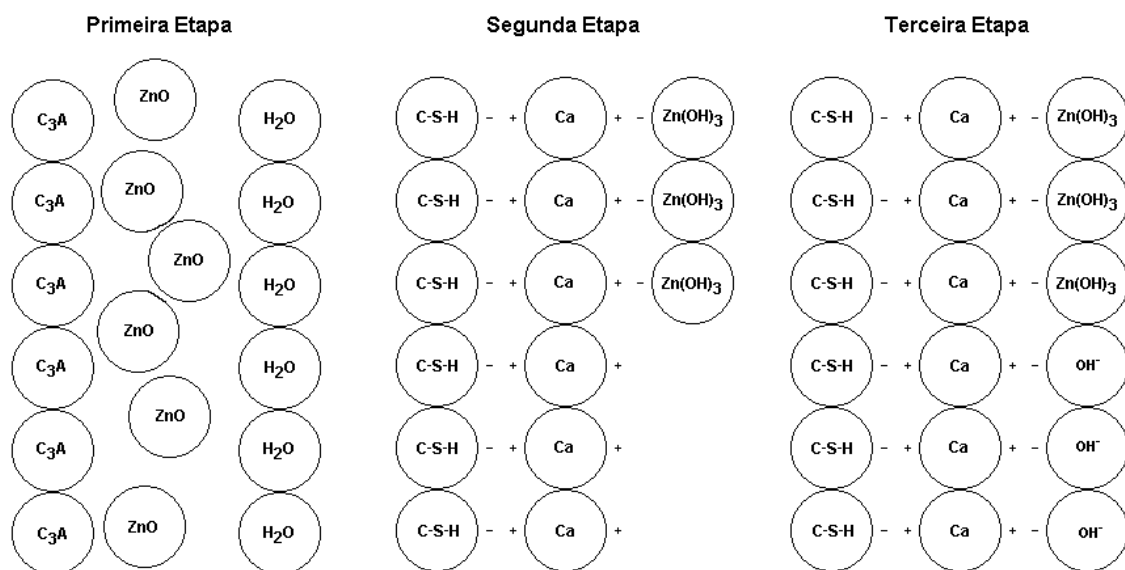


Figura 3.29 - Modelo proposto para a hidratação das pastas de cimento contendo ZnO.

### 3.4 Conclusões

Após o término da segunda etapa desta tese, e em relação à adição de ZnO à pastas de cimento, foi possível concluir que:

- O pH da pasta de cimento com a adição de 10% de ZnO é igual a 12. Os compostos de Zn formados nesse pH provavelmente terão como ânions  $\text{Zn(OH)}_3^-$  e  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ .

- As fases cristalinas detectadas via DRX para as amostras com 1, 2, 4, 7 e 14 dias de idade são:

- amostra 1 (1 dia):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ZnO, MgO,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ .

- amostra 2 (2 dias):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ZnO, MgO,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$  e  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- amostra 3 (4 dias):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ZnO, MgO,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ .

- amostra 4 (7 dias):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$ , e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

- amostra 5 (14 dias):  $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_{12}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,5}\text{FeO}_{0,5}\text{SiO}_7$ , e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

- As fases cristalinas cujos parâmetros de rede foram indexados e refinados, através do refinamento de Rietveld, para as amostras 1, 3 e 4 são respectivamente:

- amostra 1 (1 dia):  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , MgO,  $\text{Ca}_3(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$  e  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- amostra 3 (4 dias):  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ZnO, MgO,  $\text{Ca}(\text{Zn}_2(\text{OH})_6)(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$

- amostra 4 (7 dias):  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgO} \cdot 7\text{FeO} \cdot 6\text{Si}_{1,7}\text{O}_7$ ,  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

- Em relação ao MEV/EDS, com os resultados obtidos para as amostras 1, 2, 3 e 4 pode-se sugerir a identificação das seguintes fases:

- amostra 1 (1 dia):  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ .

- amostra 2 (2 dias):  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  e ZnO.

- Amostra 3 (4 dias):  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

- Amostra 4 (7 dias):  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

- Os resultados obtidos para o mapeamento por raios-x característicos para as amostras 1, 3 e 4 indicam respectivamente:
  - amostra 1 (1 dia): os elementos Zn e Ca encontram-se distribuídos separadamente, indicando a possível existência de duas fases distintas:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  e  $\text{ZnO}$ .
  - amostra 3 (4 dias): o elemento Zn encontra-se distribuído de forma isolada na maior parte da região analisada. Em uma pequena porção desta, o mesmo encontra-se sobreposto ao Ca, evidenciando a formação de uma fase que contém estes dois elementos.
  - amostra 4 (7dias): os elementos Zn e Ca estão distribuídos por toda a matriz da amostra, sugerindo que o Zn encontra-se combinado com o Ca, formando o composto  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- Em todas as técnicas analisadas foi possível detectar uma fase composta por Ca e Zn nas amostras onde as reações de hidratação tinham iniciado ou se efetivado. Portanto, tudo indica que a formação desta fase dá início às reações de hidratação das pastas de cimento contendo Zn.
- A partir dos resultados obtidos para este estudo foi possível propor um modelo para a hidratação das pastas de cimento contendo  $\text{ZnO}$ , onde a formação do composto  $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  permite que as reações de hidratação destas pastas sejam efetivadas.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de dar continuidade aos estudos realizados nos capítulos 2 e 3, sugerem-se as seguintes investigações:

- ✓ Avaliar o uso do PAE como retardador de pega na fabricação de artefatos à base de cimento para a construção civil.
- ✓ Executar o refinamento, das pastas de cimento contendo ZnO, introduzindo as posições atômicas, para obtenção dos refinamentos de Rietveld.
- ✓ Utilizar a ferramenta de análise de imagem para que seja possível quantificar cada fase durante a hidratação do cimento.
- ✓ Realizar estudos físico-químicos das fases ao longo das reações de hidratação das pastas contendo ZnO.
- ✓ Analisar as pastas de cimento com adição de ZnO via técnica de FTIR, a fim de confirmar as fases de Zn formadas durante a hidratação destas pastas de cimento.
- ✓ Efetuar estudos específicos para justificar a ausência da etringita, durante a hidratação das pastas de cimento com presença de ZnO.
- ✓ Moldar pastas de cimento contendo  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .
- ✓ Analisar as pastas contendo  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , com a mesma metodologia utilizada nesse estudo, para que seja possível fazer uma comparação de resultados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ZAID, R. Z.; AL-SUGAIR, F. H.; AL-NEGHEIMISH, A. I. Investigation of potential uses of electric arc furnace dust (EAFD) in concrete. *Cement and concrete research*, v.27, n. 2, p.267-278, 1997.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Portland cements**: ASTM C150. Philadelphia, 1991.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy**: ASTM E 1508-98. Philadelphia, 2002.
- ARLIGUIE, G.; GRANDET, J. Etude de l'hydratation du ciment em presence de zinc influence de la teneur en gypse. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.3, p.346-354, 1990.
- ARLIGUIE, G.; GRANDET, J. Etude de l'hydratation du ciment em presence de zinc influence de la teneur en gypse. *Cement and Concrete Research*, v.20, n.3, p.346-354, 1990.
- ARLIGUIE, G.; OLLIVIER, J.P.; GRANDET, J. Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la patê de ciment portland. *Cement and Concrete Research*, v.12, p.79-86, 1982.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação de tempo de pega**: NBRNM65. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação do tempo de pega**: NBR NM65. Rio de Janeiro, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland de alta resistência inicial**: NBR 5733. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó determinação da massa específica: método de ensaio**: NBR 6474. Rio de Janeiro, 1984.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Determinação de sais solúveis em cimento. – Procedimentos**: NBR 9917. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Lixiviação de resíduos – Procedimentos**: NBR 10005. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – Classificação**: NBR 10004. Rio de Janeiro, 1987.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solubilização de resíduos – Procedimentos**: NBR 10006. Rio de Janeiro, 1987.
- BENSTES, J.; VARMA, S.P. Sulfoaluminate phase. **Klei Keram**, v.23, p.161-163, 1973.
- BEST, T.E; PICKLES, C.A. In-fight plasma reduction of electric furnace dust in carbon monoxide. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v .40, n.1, p.61-78, 2000.
- BONEN, D.; SARKAR, S.L. The present state-of-the-art of immobilization of hazardous heavy metals in cement-based materials. In PROCEEDINGS OF AN ENGINEERING FOUNDATION CONFERENCE. **American society of civil engineers**. New York, 1994., p 481-498.
- BREHM, F. A.; VARGAS, A.; MORAES, C. A. M.; MASUERO, A.; DAL MOLIN, D.; VILELA, A. C. F.; BERNARDES, A. M.; MAFALDO. CHARACTERIZATION AND USE OF EAF DUST IN CONSTRUCTION. In: THIRD JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON DUST PROCESSING-ENERGY-ENVIRONMENT IN METALLURGICAL INDUSTRIES, 2001, São Paulo. **Proceedings in third Japan-Brasil symposium dust processing-energy-environment in metallurgical industries**. São Paulo: Polytechnical School department of metallurgical and materials engineering, 2001, p. 173-181.
- BREHM, F.A.; GRAFFITTI, D. F.; MORAES, C. A. M.; VILELA, A. C. F. DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA A DIGESTÃO DE PÓS DE ACIARIA ELÉTRICA COM VISTAS À CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO. In: CONGRESSO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS DO MERCOSUL,1., Joinville, 10 a 14 de set. 2002. **Anais do I congresso em ciência de materiais do Mercosul**. Joinville: Centro de ciências tecnológicas, 2002. p. 456.
- BREHM, Feliciane; GRAFFITII, Daniela; MORAES, Carlos; VILELA, Antônio; MAFALDO, Itajaíba. **ESTADO DA ARTE DA RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE ACIARIA ELÉTRICA – UMA OU VÁRIAS LINHAS DE AÇÃO?** In: XXXII SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS, 32., Salvador, 2001. **Anais do XXXII seminário de fusão, refino e solidificação dos metais**. Salvador: Divisão técnica de fusão, refino e solidificação dos metais, 2001. p. 67-75.
- CARBAJAL, J.R.; Short reference guide of the program FullProf, Disponível na Internet. <ftp://charybde.saclay.cea.fr>,2003.



- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6 ed. São Paulo: Associação brasileira de metais, 1988. 576 p.
- CIMENTO ITAMBÉ. Disponível na Internet. <http://www.cimentoitambe.com.br>, 2002.
- COCKE, D. L. et al. An XPS And SEM/EDS Characterization of Leaching Effects on Lead - and Zinc – Doped Portland Cement. **Journal of Hazardous Materials**, v. 30, p. 83-95, 1992.
- COEDO, A. G. et al. Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for steelmaking flue dust analysis. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Duisburg, v.55, n.2, p.185-196, February 2000.
- CULLINAME, M. J.; BRICKA, N. R.; FRANCINGUES, N. R. An Assessment of Materials that Interfere with Stabilization/Solidification Processes. Washington: **Environmental Protection Agency**, p.9-87, 1987.
- CULLITY, B. D. Elements of X-Ray Diffraction, 3ed. 78, (1967).
- DALLACORT, Rivanildo et al. Resistência à compressão do solo-cimento com substituição parcial do cimento Portland por resíduo cerâmico moído. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, v.6, n.3, p.511-518, 2002.
- DOMÍNGUEZ, E.A.; ULLMANN, R.; ‘Ecological bricks’ made with clays and steel dust pollutants. **Applied Clay Science, Olavarría**, v.11, p.237-249, September 1996.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. RCRA **Orientation Manual**. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/epaoswer/general/orientat>, 1990
- GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; TEDESCO, M.J. **Princípios de fertilidade de solo**. 1ed Porto Alegre: Departamento de solos da UFRGS, 1995. 276p.
- GLASSER, F. P. Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, p. 151-170, 1997.
- GONÇALVES, J.M. **Estudo de caracterização e avaliação da influência do tempo na redução carbotérmica do pó de aciaria elétrica**. Porto Alegre, 2004. 95p. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
- GONÇALVES, Janaína Mendes et al. Estudo de caracterização das fases presentes no pó de aciaria elétrica. In: XVI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 2004, Porto Alegre, RS. Anais Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Porto Alegre, 2004. p. 1215-1229.
- GOODHEW, P.J.; HUMPHREYS, F.J. **Electron microscopy and analysis**. 2ed. London: Taylor & Francis, 1988. 232p.

- GOUGAR, M.L.D.; SCHEETZ, B.E.; ROY, D.M. Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: a review. **Waste Management**, v.16, p. 295-303, 1996.
- GUDENAU, H. W. et al. Recycling of dust and treatment of tramp elements with the Him (High-Turbulence-Mixer)-Principle. In: JAPAN-GERMANY SEMINAR ON FUNDAMENTALS OF IRON AND STEELMAKING. Germany, 8 to 9 of October 1996. **Proceedings of Japan-Germany seminar on fundamentals of iron and steelmaking. Germany: Verein deutscher eisenhüttenleute German iron and steel institute**, 1996. p.126-135.
- HAMILTON, I. W.; SAMMES, N. M. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortar. **Cement and concrete research**, n.29, 1999. Disponível na internet <http://www.periódicos.capes.gov>, 2001
- HANEWALD, R.H., MUNSON, W.A., SCHWEYER, D.L.. Processing EAF dusts and other nickel-chromium waste materials pyrometallurgically at INMETCO. **Miner metal process**, v.9, n.4, p 169-173, Nov 1992.
- HARA, Y. Development of a smelting reduction process for electric arc furnace dust recycling. **La Revue de Metallurgie**, março 1998, p. 369-376.
- HARRIS, Daniel. **Quantitative chemical analysis**. New York: W. H. Freeman, 7 ed. 1991. 899p.
- HECK, N. C.; COSTA, M. I.; WEBER, J. V. V. Comportamento da poeira da aciaria elétrica em meio aquoso com diferentes pH's.. In: 55o Congresso anual da ABM, 55., Rio de Janeiro, 2000. **Anais do 55o Congresso Anual da ABM**. Rio de Janeiro, 2000. p.2685-2694.
- HECK, N. C.; COSTA, M. I.; WEBER, J. V. V. Caracterização mineralógica do resíduo da lixiviação de poeira da aciaria elétrica. In: 55O CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55., RIO DE JANEIRO, 2000. **Anais do 55o Congresso Anual da ABM**. Rio de Janeiro, 2000. p. 2667-2675.
- HUBER J. C., PATISSON F., ROCABOIS P., BIRAT J. P., ABLITZER D. Some means to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. In: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 2., 1999, San Sebastián. **Proceedings of the "Rewas'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology"**. San Sebastián: TMS, INASMET, 1999, p.1483-1491.

- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **Anuário estatístico da indústria siderúrgica brasileira - 2003**. Rio de Janeiro, 2003. 20 p.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. **Identificação e seleção de tecnologias para tratamento e/ou reciclagem de pós de aciaria elétricas**. Relatório Final. Fase III. Fevereiro, 1996.
- KANARI, N. et al. New process for the treatment of eaf dust. Recycling and Wastw Treatment in Mineral and Metal Processing. **Luleå: Technical and Economic Aspects**, 2002, p.16-20.
- KINAST, E.J. **Refinamento Estrutural com Método de Rietveld: Implementação e ensaios com o Programa Full Prof**. Porto Alegre, 2000. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Física, UFRGS.
- KISS F.J. **Introdução à operação de Microscópio Eletrônico de Varredura**. Apostila de Aula. Departamento de Metalurgia: UFRGS, 1992.
- LEITE, M. B. **Reciclagem e Reaproveitamento de Escórias e Pós e Aciaria Elétrica a Arco**. Projeto Aços Finos Piratini, 2000.
- Li, X.D. et al. Study of zinc in cementitious material stabilized/solidified wastes by sequential chemical extraction and microstructural analysis. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v.13, p.1-7, 2001.
- MACHADO, F.B. et al. Enciclopédia Multimídia de Minerais e Atlas de Rochas. [online]. Disponível na Internet via <http://www.rc.unesp.br/museudpm>, 2004.
- MACHADO, G. **Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isostático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente**. Porto Alegre, 2002. 155p. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT.
- MANTOVANI, Mario; TAKANO, Ciro. Comportamento de pelotas auto-redutoras de resíduo de aciaria elétrica. In: 51º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 51. Porto Alegre, 1996. **Anais do 51º congresso anual da ABM**. Porto Alegre, 1996. v.1, p. 273-279.
- MANTOVANI, Mario; TAKANO, Ciro; CAVALLANTE, F. Caracterização de três tipos de poeiras geradas em fornos elétricos a arco. In: 53º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 53. 1998. **Anais do 53º Congresso Anual da ABM**. Minas Gerais, 1998. p.1329-1343.
- MASUD A.; LATIF A. Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplas process. *Minerals Engineering*, 2002, pp. 945-952.

- McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soil**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.
- MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo, 1994.573p.
- MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. 2ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 281p.
- MOLLAH, M. Y. A. ; LU, F. ; COCKE, D. L. An X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopic (FT-IR) Characterization on the Speciation of Arsenic (V) in Portland Cement Type-V. **The Science of the Total Environment**, v. 224, p. 57-68, 1998.
- MOLLAH, M. Y. A. ; VEMPATI, R. K. ; LIN, T. C.; COCKE, D. L. The Interfacial Chemistry of Solidification/Stabilization of Metal in Cement and Pozzolanic Material Systems. . **Waste Management**, v. 15, n. 2, p. 137-148, 1995.
- MOLLAH, M.Y. A.; TSAI, Y. N.; HESS, T. R.; COCKE, D. L. An FTIR, SEM and EDS investigation of solidification/stabilization of chromium using Portland cement Type V and Type IP. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, p.273-283, 1992.
- MORDOGAM, H; et al. Caustic soda leach of electric arc furnace dust. **Turkish journal of engineering and environmental sciences**, v.23, n.3, p.199-207, 1999
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. GarboczI,E. J ET AL. MODELING AND MEASURING THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CEMENT-BASED MATERIALS. DISPONÍVEL NA INTERNET: [HTTP://SFTP.CEE.UIUC.EDU/RESEARCH/DLANGE/MICRO/](http://sftp.cce.uiuc.edu/research/dlange/micro/)
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Trad. de Salvador Giamuso, São Paulo: PINI, 1997.
- NOLASCO, P. J.; TENÓRIO, J. A. S. Processos para o aproveitamento de poeiras geradas durante a fabricação do aço In: 55º CONGRESSO ANUAL DA ABM, 55. Rio de Janeiro, 2000. **Anais do 55º Congresso anual da ABM**, Rio de Janeiro, 2000. p. 2888-2897.
- NOLASCO, Pedro; ESPINOSA, Denise; TENÓRIO, Jorge. Estudo morfológico da poeira gerada na fabricação de aço inoxidável. In: XXXI SEMINÁRIO DE REFINO, FUSÃO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS DA ABM, Vitória, E.S., maio, 2000. **Anais do XXXI Seminário de refino, fusão e solidificação dos metais da ABM**. Vitória, 2000.

- NOLASCO, Pedro; ESPINOSA, Denise; TENÓRIO, Jorge. Caracterização de poeira gerada na aciaria durante a fabricação de aço inoxidável. In: XXXI SEMINÁRIO DE REFINO, FUSÃO E SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS DA ABM, 31., Vitória, 2000. **Anais do XXXI Seminário de refino, fusão e solidificação dos metais da ABM.** Vitória, 2000. p. 464-471.
- OHLWEILER, Otto Alcides. **Química analítica quantitativa 1.** 3 ed. São Paulo: Livros técnicos e científicos, 1981. 273p.
- OLPER, M. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: 3TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RECYCLING OF METALS AND ENGINEERED MATERIALS, 3., Point Clear, 1995. **Proceedings of 3th International symposium on recycling of metals and engineered materials.** Point Clear, 1995. p. 563-578.
- ORTEGO, J. D. Spectroscopic and leaching studies of solidified toxic metals. **Journal of Hazardous Materials**, V.24, 1990. p.137-144.
- ORTEGO, J. D.; BARROETA, Y.; CARTLEDGE, F. K.; AKHTER, H. Leaching effects on silicate polymerization: An FTIR and <sup>29</sup>Si NMR study of lead and zinc in Portland cement. **Environ. Sci. Technol**, v.25, 1991. p.1171-1174.
- ORTEGO, J. D.; JACKSON, S.; YU, G. S.; MCWHINNEY, H.; COCKE, D. L. Solidification of hazardous substances. A TGA and FTIR study of Portland cement containing metal nitrates. **J. Environ**, 1989. p.589-602.
- ORTIZ, N.; PIRES, M. A. F.; CASOLA, M. S. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: 41o CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41, 1997. **Anais do 41o congresso brasileiro de cerâmica.** Associação brasileira de cerâmica. 1997. p. 721-724.
- OSHA. Occupational Safety & Health Administration U.S. Department of Labor.  
Disponível na internet:<http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/zincoxide/index.html> 2004.
- PICKELS, C.A.; DONALD, J. R. Reduction of Electric arc furnace dust with solid iron powder. **Canadian Metallurgical Quarterly**, vol. 35, 3, 255-267, 1996.
- PISCIELLA, P.; CRISUCCI, S.; KARAMANOV, A.; PELINO, M. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 1., 1999. **Proceedings of Global symposium on recycling waste treatment and clean technology.** 1999. p. 102-111.

- RIETVELD, H.M. Acta Cryst., V.22, 151, (1967).
- RIETVELD, H.M. J. Appl. Cryst., V.02, 65, (1969).
- ROTH, J.L. et al. PRIMUS, a new process for recycling by-products and producing virgin iron. **La Revue de Metallurgie**, n.11, p 987-996, Nov 2001.
- SEGMÜLLER, A. Characterization of epitaxial films by grazing-incidence x-ray diffraction. **Materials Research Society**. v.77, n.151, (1987).
- SIBILLA, J.P. **A guide to materials characterization and chemical analysis**. Morristown: VCH Publishers, 1988. 319p.
- SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James. **Fundamentals of analytical chemistry**. Philadelphia: Saunders, 7ed., 1982. 870p.
- SOUTHWICK, L. M. Publicação, reprodução, execução: direitos autorais. In: GLOBAL SYMPOSIUM ON RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 1. San Sebastián, 1999. **Proceedings of the “Rewas’99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology”**. San Sebastián, TMS, INASMET, 1999, p.311-325.
- SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. California: Academic Press, 1995. 267p.
- Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 1985, p.287 – 288.
- STROHMEIER, G. E BONESTELL, J. E.. In: IRON AND STEEL ENGINEER, Alemanha, 1996. **Proceedings of Iron and steel engineer**, Alemanha, 1996. p. 87-90.
- STROHMEIER, G. Two routes to more ecological steelmaking, **Steel times international**, 1992. p.30-31.
- TAKAHASHI, H.; KANAYA, M. ; HIRAKIDA, I. ; YOSHIDA, R. Hardening property of cement mortar adding heavy metal compound and solubility of heavy metal from hardened mortar. **Cement and Concrete Research**, v.7, p.283-290, 1977.
- TAKANO, C. MOURAO, M.B. Comparison of high temperature behavior of self reducing pellets produced from iron ore with that dust from sintering plant. **The iron and steel institute of Japan**, v.41, p 22-26, 2001.
- TASHIRO, C.; OBA, J. The effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu (OH)<sub>2</sub>, ZnO e PbO on the Compressive Strength and the Hydrates of the Hardened C3A Paste. **Cement and Concrete Research**, v. 9, p. 253-258, 1979.

- TASHIRO, C.; OBA, J.; AKAMA, K. The effects of several heavy metal oxides on the formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite. **Cement and Concrete Research**, v. 9, p. 303-308, 1979.
- TASHIRO, C.; TAKANASHI, H.; KANAYA, M.; HIRAKIDA, I.; YOSHIDA, HARDENING, R. Property of Cement Mortar Adding Heavy Metal Compound and Solubility of Heavy Metal From Hardened Mortar. **Cement and concrete research**, v. 7, p. 283-290, 1977.
- THOMPSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. *J. Appl. Cryst.*, V.20, 79, (1987).
- VARGAS, A.S. **Estudo da viabilidade do uso de pó de aciaria elétrica a arco na confecção de blocos de concreto para pavimentação**. Porto Alegre, 2002. 146 p. Dissertação Mestrado em Engenharia – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- WILES, D.B.; YOUNG, R.A., *J. Appl. Cryst.*, V.14, 149, (1981).
- WILLARD, H.H. **Instrumental methods on analysis**. 6ed. California: Wadsworth Publishing Company Belmont, 1981. 130p.
- XIA, D.K.; PICKLES, C.A. Caustic Roasting and Leaching of Electric Arc Furnace Dust. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v.38, n.3, p.175-186, 1999.
- XIA, D.K.; PICKLES, C.A. Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. **Minerals engineering**, v.13, n.1, p.79-94, 1999.
- YAMADA, S.; ITAYA, H.; HARA, Y. Simultaneous recovery of zinc and iron from electric arc furnace dust with a coke-packed bed smelting-reduction process. **Iron and steel engineer**, v.75, n.8, p.64-67, Aug 1998.
- YANG, Q.; GUSTAFSSON, B. Studies on Dust Recycling in the Electric Arc Furnace at Uddeholm Tooling AB. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2003, pp. 147-156.
- YOUCAI, Z.; STANFORTH, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. **Journal of Hazardous Materials**, 1999, p.223-240.
- YOUCAI, Z.; STANFORTH, R. Technical note extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. **Minerals Engineering**, v. 13, n.13. 2000, p.1417-1421.
- YOUNG, R.A.; MACKIE, P.E.; Von DREELE, R.B. *J. Appl. Cryst.*, V.10, 262, (1977).
- ZIEGLER, F.; JOHNSON, C.A. The solubility of calcium zincate ( $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). **Cement and concrete research**, v. 31, p.1327-1332, 2001.