

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

GABRIELA SAVICKI

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CROMO
TRIVALENTE E HEXAVALENTE NA FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS DE
HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO**

São Leopoldo

2022

GABRIELA SAVICKI

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CROMO
TRIVALENTE E HEXAVALENTE NA FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS DE
HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientadora: Prof.^a Dra. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2022

S267a Savicki, Gabriela

Análise da influência do cromo trivalente e hexavalente na formação dos compostos de hidratação de pastas de cimento / por Gabriela Savicki. – 2022.

121 f. : il.; 30 cm.

Dissertação (mestrado) — Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2022.

Orientação: Profa. Dra. Feliciane Andrade Brehm.

1. Cromo. 2. Hidratação. 3. Cimento. 4. Óxido de cromo. 5. Cromato de potássio. I. Título.

CDU 624.012.3

Catlogação na Fonte:

Bibliotecária Vanessa Borges Nunes - CRB 10/1556

GABRIELA SAVICKI

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO CROMO
TRIVALENTE E HEXAVALENTE NA FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS DE
HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Orientadora: Prof.^a Dra. Feliciane Andrade Brehm

Aprovado em 30 de setembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Marlova Piva Kulakowski – UNISINOS

Dra. Regina Célia Espinosa Modolo – UNISINOS

Dr. André Luiz Fiquene de Brito – UFCG

Dra. Elenize Ferreira Maciel

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Andréa e Álvaro, que nunca mediram esforços para me proporcionar o privilégio de estudar e trabalhar com o que eu mais gosto, por sempre me incentivarem a buscar meus sonhos e por celebrarem cada conquista junto comigo.

À minha orientadora Feliciane, que além de inspiração profissional é uma parceira que vou levar para a vida. Muito obrigada por todos os ensinamentos, correções, discussões e incentivos. Cada “*vai lá, tu dá conta*” foi essencial para mim, assim como todas as nossas conversas, sejam sobre o mestrado ou qualquer assunto aleatório que sempre marcaram nossas reuniões.

Ao meu namorado e melhor amigo Jordan, pelo incentivo diário e pela parceria (inclusive para cortar canos de PVC para meus moldes). Tuas palavras me mostram que sou capaz e sempre me trouxeram segurança para conquistar meus objetivos.

À minha sócia e amiga Renata, pela compreensão nas ausências do trabalho, pelo conhecimento transmitido (principalmente na gramática do português), além da parceria, amizade e incentivo que foram muito necessários nesse período de mestrado.

Às minhas amigas que foram meu ponto de equilíbrio para descansar a mente e poder pesquisar e escrever com tranquilidade e aos laboratoristas que me acompanharam durante as atividades práticas, por toda a compreensão e auxílio prestado.

RESUMO

É crescente a busca por tecnologias de tratamento mais sustentáveis de resíduos industriais para evitar a disposição final destes em aterros, em especial os resíduos perigosos. O cromo (Cr) é um metal que pode trazer toxicidade a resíduos, dependendo da sua valência e concentração, tornando-os perigosos, sendo que diversos resíduos industriais possuem esse metal em sua composição. Uma tecnologia de tratamento utilizada para resíduos contendo metais é a estabilização por solidificação (E/S) destes resíduos em matriz de cimento Portland, sendo necessário avaliar a viabilidade técnica e ambiental da aplicação. Existem diversos estudos sobre a viabilidade da E/S para resíduos contendo Cr, porém poucos analisaram especificamente o processo de hidratação do cimento Portland. Essa pesquisa teve como objetivo avaliar a influência de compostos de Cr(III) insolúvel em água (Cr_2O_3) e de Cr(VI) solúvel em água (K_2CrO_4) na formação dos produtos de hidratação nas idades iniciais de pastas de cimento Portland, através da adição de 0%, 10%, 20% ou 30% desses compostos, separadamente. Foram executadas as análises de pH, difração de raios-X (DRX), calorimetria isotérmica, termogravimetria (TG/DTG) e resistência à compressão nas amostras produzidas. A partir dos resultados foi possível verificar que a incorporação do composto de Cr(III) insolúvel em água (Cr_2O_3) retardou o processo de hidratação da pasta de cimento Portland, porém não impediu a formação dos compostos de hidratação do material e apresentou resistência à compressão mais elevada do que a amostra de referência. Além disso, foi possível evidenciar a formação do composto chamado de “bentorita”, cuja fórmula química é $\text{Ca}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Já a incorporação de Cr(VI) solúvel em água (K_2CrO_4) resultou em um atraso mais significativo no processo de hidratação do material, não tendo sido possível verificar a formação dos produtos hidratados conforme a amostra de referência, além da resistência à compressão ter sido menor. Nessas amostras, também foi possível evidenciar a formação de um produto hidratado contendo Cr, chamado de cromato de cálcio hidratado ($\text{CaCrO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). Sendo assim, o tratamento de resíduos contendo Cr(III) através da E/S pode ser uma opção viável, mediante análises de viabilidade ambiental, por exemplo, enquanto a E/S para resíduos contendo Cr(VI) não é recomendada.

Palavras-chave: cromo, hidratação, cimento, óxido de cromo, cromato de potássio.

ABSTRACT

The search for more sustainable treatment technologies for industrial waste to avoid their final disposal in landfills is growing, especially for hazardous waste. Chromium (Cr) is a metal that can bring the characteristic of toxicity to residues, depending on its valence and concentration, making it dangerous, and several industrial residues have this metal in their composition. The stabilization by solidification (S/S) is a treatment technology that uses residues containing metals in Portland cement matrix and it is necessary to evaluate the technical and environmental feasibility of the application. There are several studies on the feasibility of S/S for Cr waste, but few have specifically analyzed the Portland cement hydration process. This research aimed to evaluate the influence of water-insoluble Cr(III) compound (Cr_2O_3) and water-soluble Cr(VI) compound (K_2CrO_4) in the hydration products formation of Portland cement pastes in the initial ages, through the adding of 0%, 10%, 20% or 30% of these compounds separately. Analyses of pH, X-ray diffraction (XRD), isothermal calorimetry, thermogravimetry (TG/DTG) and compressive strength were performed on the prepared samples. From the results, it was possible to verify that the incorporation of the water-insoluble Cr(III) compound (Cr_2O_3) delayed the hydration process of the Portland cement paste, but did not prevent the hydration compounds formation and got higher compressive strength than the reference sample. In addition, it was possible to evidence the formation of the compound called "bentorite", whose chemical formula is $\text{Ca}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. The incorporation of water-soluble Cr(VI) (K_2CrO_4) resulted in a more significant delay in the hydration process of the material and it was not possible to verify the formation of hydrated products according to the reference sample, besides the compressive strength was smaller. In these samples, it was also possible to evidence the formation of a hydrated product containing Cr, named hydrated calcium chromate ($\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). The treatment of Cr(III) containing waste through S/S could be a viable option with the application of other analysis such as environmental viability, while the S/S for Cr(VI) containing waste is not recommended.

Key-words: chromium, hydration, cement, chromium oxide, potassium chromate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de E/S em matriz de cimento Portland	26
Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de pasta de cimento	29
Figura 3 – Liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland	31
Figura 4 – Análise de DRX das argamassas de Sinyoung <i>et al.</i> (2011)	40
Figura 5 – Análise de DRX do cimento hidratado com incorporação de K_2CrO_4 de Wang e Vipulanandan (2000)	41
Figura 6 – Análise de MEV aos 28 dias de Sinyoung <i>et al.</i> (2011)	52
Figura 7 – Análise de DTA de Parkash <i>et al.</i> (2010)	59
Figura 8 – Análise de DTG de Zhang, S. <i>et al.</i> (2020)	60
Figura 9 – Resultado de resistência à compressão de Sinyoung <i>et al.</i> (2011)	64
Figura 10 – Óxido de Cr(III) - Cr_2O_3	68
Figura 11 – Cromato de potássio - K_2CrO_4	68
Figura 12 – Métodos aplicados	69
Figura 13 – Distribuição granulométrica dos materiais	73
Figura 14 – Resistência à compressão do CPV-ARI	74
Figura 15 – Difração de Raios X de K_2CrO_4	75
Figura 16 – Difração de Raios X de Cr_2O_3	75
Figura 17 – MEV de K_2CrO_4	76
Figura 18 – MEV de Cr_2O_3	76

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografia 1 – Mixer utilizado nas moldagens	78
Fotografia 2 – Adensamento das amostras em agitador de peneiras	79
Fotografia 3 – Moldes utilizados para resistência à compressão	80
Fotografia 4 – Corpos de prova para resistência à compressão	80
Fotografia 5 – Moldes utilizados para as análises de DRX e TG/DTG	81
Fotografia 6 – Análise de pH.....	82
Fotografia 7 – Prensa utilizada no ensaio de resistência à compressão	83

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Resultados de DRX	90
Gráfico 2 – Taxa de calor liberado durante análise de calorimetria.....	96
Gráfico 3 – Resultados de DTG	100
Gráfico 4 – Resultado de Resistência à Compressão	104

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Solubilidade dos principais compostos de cromo utilizados em indústrias	21
Quadro 2 – Artigos selecionados na revisão sistemática da literatura	34
Quadro 3 – Resumo dos resultados de DRX da revisão sistemática da literatura para incorporação de Cr_2O_3	44
Quadro 4 – Resumo dos resultados de DRX da revisão sistemática da literatura para incorporação de K_2CrO_4	45
Quadro 5 – Resumo dos resultados de calorimetria da revisão sistemática da literatura	49
Quadro 6 – Resumo dos resultados de microscopia da revisão sistemática da literatura	54
Quadro 7 – Resumo dos resultados de DTA da revisão sistemática da literatura com ênfase no Cr_2O_3	61
Quadro 8 – Resumo dos resultados de DTG da revisão sistemática da literatura com ênfase em K_2CrO_4	62
Quadro 9 – Resumo dos resultados de TG da revisão sistemática da literatura.....	62
Quadro 10 – Resumo dos resultados de resistência à compressão da revisão sistemática da literatura.....	65
Quadro 11 – Composição química dos materiais utilizados	71
Quadro 12 – Fichas cristalográficas dos compostos encontrados	89
Quadro 13 – Resumo resultados de DRX	95
Quadro 14 – Resultados do teste de Mann-Whitney para resistência à compressão	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de estudos encontrados para cada composto de cromo.....	18
Tabela 2 – Principais constituintes na composição química do clínquer.....	27
Tabela 3 – Análise de calor envolvido de Nocun-Wczelik (1997).....	48
Tabela 4 – Resultado de MEV nas amostras de Parkash <i>et al.</i> (2010).	51
Tabela 5 – Relação de portlandita com incorporação de cromo no estudo de Sinyoung <i>et al.</i> (2011)	57
Tabela 6 – Análise de FRX do CPV-ARI	70
Tabela 7 – Distribuição granulométrica dos materiais	73
Tabela 8 – Traços das pastas de cimento.....	77
Tabela 9 – Resultado de pH.....	87
Tabela 10 – Picos de liberação de calor.....	96
Tabela 11 – Resultados de perda de massa (TG).....	99
Tabela 12 - Resultado de Resistência à Compressão	104
Tabela 13 – Resultado de resistência à compressão em analogia à NBR 7215 (ABNT, 2019)	106

LISTA DE SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
a/c	Relação água cimento
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
C ₂ S	Alita
C ₃ S	Belita
C ₄ AF	Aluminato Tricálcico
C ₃ A	Ferro Aluminato Tetracálcico
Cr	Cromo
Cr(III)	Cromo trivalente
Cr(VI)	Cromo hexavalente
Cr ₂ O ₃	Óxido de cromo
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
DTA	Análise Diferencial Térmica
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Dispersão em Energia
E/S	Estabilização e Solidificação
FRX	Fluorescência de Raios X
ITC	Calorimetria de Titulação Isotérmica
LAMTAC	Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído
LCVMat	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais
LINCE	Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes
LMC	Laboratório de Materiais da Construção
K ₂ CrO ₃	Cromato de Potássio
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	Ministério da Saúde

NBR	Normas Brasileiras de Regulação
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NTP	<i>National Toxicology Program</i>
PVC	Policloreto de Vinila
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 TEMA	15
1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	15
1.3 PROBLEMA	16
1.4 OBJETIVOS	17
1.4.1 Objetivo Geral	17
1.4.2 Objetivos Específicos	17
1.5 JUSTIFICATIVA	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 CROMO.....	20
2.1.1 Resíduos contendo Cromo	21
2.1.2 Impactos Ambientais de Resíduos contendo Cromo	23
2.2 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO – E/S	25
2.3 CIMENTO PORTLAND	26
2.4 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	28
2.5 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DE Cr_2O_3 E K_2CrO_4	32
2.5.1 Incorporação dos Compostos de Cromo	37
2.5.2 Difração de Raios X	38
2.5.3 Calorimetria	46
2.5.4 Microscopia	50
2.5.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial	57
2.5.6 Resistência à Compressão	63
3 METODOLOGIA	67
3.1 MATERIAIS	67
3.1.1 Pasta de cimento	67
3.1.2 Óxido de Cromo (Cr_2O_3)	67
3.1.3 Cromato de Potássio (K_2CrO_4)	68
3.2 MÉTODOS	69
3.2.1 Caracterização dos Materiais	69
3.2.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	70
3.2.1.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	71

3.2.1.3 Massa específica.....	71
3.2.1.4 Granulometria por difração a laser	71
3.2.1.5 Resistência à compressão	74
3.2.1.6 Difração de Raios X (DRX).....	74
3.2.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
3.2.2 Produção das Pastas de Cimento.....	77
3.2.3 Caracterização das Pastas de Cimento.....	81
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	87
4.1 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (PH).....	87
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	88
4.3 CALORIMETRIA.....	95
4.4 TERMOGRAVIMETRIA.....	98
4.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.....	104
5 CONCLUSÃO	109
REFERÊNCIAS.....	112
APÊNDICE A – ESTUDOS SELECIONADOS NA REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA	119

1 INTRODUÇÃO

O cromo (Cr) é um dos metais mais utilizados em indústrias, sendo também um poluente comumente encontrado em resíduos sólidos industriais nas suas formas trivalente (Cr(III)) e hexavalente (Cr(VI)) (ZHANG, M. *et al.*, 2020). Cada vez mais buscam-se alternativas para substituir a disposição final de resíduos sólidos pelo tratamento ambientalmente adequado, principalmente de resíduos sólidos industriais, pois eles podem causar diversos impactos ambientais na saúde humana e ao meio ambiente.

Quando o resíduo é classificado como Classe I – perigoso, ou seja, quando este possui características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e/ou patogenicidade, a preocupação aumenta ainda mais (ABNT, 2004). Resíduos contendo Cr(VI), por exemplo, são considerados tóxicos e classificados como Classe I - perigoso (ABNT, 2004) e podem causar câncer e alterações no DNA (ZHANG, M. *et al.*, 2020). Por isso, ressalta-se a importância de uma alternativa ambientalmente adequada para destinação final de resíduos contendo Cr.

Uma alternativa para solucionar o problema ambiental de resíduos contendo Cr é o coprocessamento, tecnologia que realiza a destruição sustentável de resíduos em fornos de cimento. Nessa tecnologia o combustível e/ou a matéria-prima podem ser substituídos pelos resíduos. Dentre os resíduos utilizados atualmente, que podem conter Cr, estão: lamas de processos químicos, utilizados para substituição do combustível e escórias, utilizadas para substituição da matéria-prima (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP), 2019). Apesar de ser chamada de sustentável, a técnica de coprocessamento pode gerar impactos ambientais referentes às emissões atmosféricas, por isso, o coprocessamento deve ser realizado em conjunto com um controle, monitoramento e tratamento dos gases resultantes da queima dos resíduos nos fornos de cimento (ROCHA; LINS; SANTO, 2011).

Outra alternativa viável para o tratamento de resíduos contendo esse metal é a estabilização por solidificação (E/S) do contaminante em matriz de cimento Portland. A E/S é um processo que envolve a conversão de um resíduo tóxico em uma forma mais estável, tanto fisicamente quanto quimicamente, reduzindo a mobilidade e lixiviação de contaminantes para o meio ambiente e matrizes ambientais, como solo e água (SILVA; BRITO; JOVELINO, 2020).

Para analisar a viabilidade da aplicação dessa tecnologia é necessário realizar diversos ensaios laboratoriais. Por exemplo, para análise da E/S poderão ser necessários ensaios de caracterização, lixiviação (viabilidade ambiental) e resistência mecânica (viabilidade técnica) do novo material desenvolvido. Quanto a resistência mecânica, Paixão (2019) cita que as reações de hidratação podem influenciar o resultado da resistência do material estabilizado e solidificado, por exemplo. Sendo assim, é muito importante avaliar a interferência de metais perigosos no processo de hidratação dos novos materiais desenvolvidos com incorporação de resíduos.

Em relação ao Cr, conforme Gollmann (2013), geralmente, o metal apresenta dificuldade de imobilização em matriz de cimento Portland, quando comparado com outros metais, principalmente em se tratando do Cr(VI), o qual aumenta a porosidade das pastas. Já na presença de Cr(III), segundo a autora, o processo de hidratação do silicato de cálcio (C-S-H), como exemplo, costuma ser acelerado. Sendo assim, o comportamento dos compostos resultantes da hidratação do cimento pode ser modificado pela presença de Cr e poderá ocorrer de forma diferente dependendo da valência de Cr(VI) ou Cr(III) e suas solubilidades.

1.1 TEMA

O tema desta pesquisa consiste no estudo do comportamento dos metais tóxicos de Cr trivalente (Cr(III)) e Cr hexavalente (Cr(VI)) nas idades iniciais de 1, 3 e 7 dias no processo de formação dos produtos hidratados de pasta de cimento Portland durante a aplicação da técnica de Estabilização por Solidificação (E/S).

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Como delimitação do tema, a avaliação foi realizada em pasta de cimento Portland (CPV-ARI) a partir da incorporação de um composto de Cr(VI), o cromato de potássio (K_2CrO_4), e outro composto de Cr(III), o óxido de cromo (Cr_2O_3). O K_2CrO_4 é um composto solúvel em água e o Cr_2O_3 é um composto insolúvel em água, tendo sido escolhidos como forma de complementação às pesquisas de Maciel (2015) e Maciel (2022), além da comparação do comportamento dos compostos na pasta de cimento Portland conforme suas valências e solubilidades.

1.3 PROBLEMA

Com a crescente utilização de coprocessamento de resíduos em fornos de cimento Portland pode-se presumir que a composição química do cimento Portland está em constante modificação, de acordo com o tipo de resíduo utilizado no processo. Conforme Rocha, Lins e Santo (2011), durante o coprocessamento de resíduos, alguns metais tóxicos mais voláteis, como mercúrio (Hg) e tálio (Tl), podem ser emitidos junto dos gases da chaminé do forno. Já metais tóxicos não-voláteis, como arsênio (As) e Cr, podem ser incorporados ao clínquer, ou seja, estarão presentes na composição química final do cimento. Atualmente, a presença de Cr no cimento não é intencional, porém, conhecendo a interação deste metal no processo de hidratação do cimento é possível prever o comportamento de materiais cimentícios contendo Cr. Isso servirá como auxílio para possíveis incorporações intencionais de resíduos contendo Cr nestes materiais.

Já em relação a E/S, o Cr(III) possui grande possibilidade de ser encapsulado nos produtos de hidratação do cimento, enquanto o Cr(VI) não mostra bons resultados para a técnica (BISWAL *et al.*, 2020). Ou seja, o comportamento do metal Cr dentro da matriz cimentícia apresenta diferenças de acordo com a valência encontrada para o Cr, o que pode estar relacionado com sua solubilidade e com as reações entre os compostos de Cr e os produtos de hidratação do cimento.

Do ponto de vista ambiental, há a preocupação da utilização de materiais de construção com compostos perigosos, provindos dos resíduos, que podem lixiviar e impactar o meio ambiente e a saúde humana. Há diversas pesquisas realizadas e em andamento analisando estes impactos ambientais, como Maciel (2015), Estokova, Palascakova e Kanuchova (2018), Zhang, M. *et al.* (2020) e Maciel (2022). Já do ponto de vista técnico, existe uma lacuna de pesquisas sobre a influência desses resíduos nas características químicas e mecânicas do material da construção civil, em especial em relação a como a presença de metais, como o Cr, afeta o processo de hidratação do cimento Portland e como isso pode influenciar outras propriedades do material.

Deste modo, a pesquisa visa conhecer os produtos de hidratação formados com a interferência dos compostos de Cr, em suas diferentes valências e solubilidades, no processo de Estabilização por Solidificação (E/S) em pasta de cimento Portland, durante as idades iniciais de 1, 3 e 7 dias.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo Geral

O objetivo geral da pesquisa é avaliar a influência do Cr trivalente e hexavalente na formação dos compostos de hidratação de pastas de cimento Portland.

1.4.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) avaliar o efeito do teor dos compostos de Cr (Cr_2O_3 e K_2CrO_4) na velocidade de hidratação em pasta de cimento Portland ao longo de 72 horas;
- b) analisar características químicas e térmicas das pastas de cimento Portland contendo os compostos de Cr nas idades de 1, 3 e 7 dias;
- c) avaliar a resistência à compressão das pastas de cimento Portland com adição de Cr nas idades de 1, 3 e 7 dias.

1.5 JUSTIFICATIVA

Através de uma revisão sistemática da literatura baseado na COCHRANE (CHANDLER *et al.*, 2021) foi possível verificar que, apesar da toxicidade do metal, não há muitas pesquisas realizadas sobre a influência de compostos de Cr no processo de hidratação do cimento Portland. A Cochrane é uma organização formada por profissionais das áreas da saúde e cuidados sociais, pesquisadores, advogados, entre outros, que possui como missão promover a tomada de decisão baseada em evidências de alta qualidade, relevância e acessibilidade (CHANDLER *et al.*, 2021). Dos 47 estudos selecionados (apêndice A) que avaliaram a hidratação através da incorporação de compostos de Cr em materiais a base de cimento Portland, notou-se que a maior quantidade de pesquisas sobre Cr(III) é a partir da incorporação do composto de Cr_2O_3 , e, em relação ao Cr(VI) é através do K_2CrO_4 ou do Na_2CrO_4 . A relação do número de artigos em que foram analisados cada

composto de Cr é apresentada na Tabela 1, sendo que alguns artigos analisaram mais de um composto.

Tabela 1 – Quantidade de estudos encontrados para cada composto de cromo

Composto analisado	Número de artigos
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$	1
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	10
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	1
Cr_2O_3	14
CrCl_3	3
CrO_3	3
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	5
K_2CrO_4	8
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	3
Na_2CrO_4	8

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Além disso, o composto de óxido de cromo (Cr_2O_3), representando o Cr(III) foi selecionado devido ao presente trabalho estar incorporado a um projeto de pesquisa iniciado com o trabalho de Maciel (2015), a qual escolheu o Cr_2O_3 pois o Cr é um metal tóxico e resíduos contendo concentrações deste acima do permitido na legislação brasileira, classificam-se como Classe I – Perigoso. Ainda, no Rio Grande do Sul, há grande geração de resíduos de indústrias de curtimento do couro, os quais possuem Cr_2O_3 na sua composição. Destaca-se que o Cr_2O_3 é um composto de Cr(III) insolúvel em água (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR), 2012). Cabe ressaltar que na pesquisa de Maciel (2015) não foi possível identificar produtos hidratados com Cr pela técnica de DRX nem houve indicativos de interação do metal com os produtos através do mapeamento de EDS. Porém, a autora incorporou baixo teor do composto, igual a 2% e, por isso, busca-se saber se em maiores quantidades de Cr_2O_3 incorporadas pode haver alguma interferência na formação dos produtos hidratados. Além disso, nos estudos selecionados da revisão sistemática da literatura, o maior teor incorporado foi igual a 6%.

O segundo composto selecionado foi o cromato de potássio (K_2CrO_4), representando o Cr(VI), como complementação à pesquisa desenvolvida por Maciel (2022), a qual incorporou taxa de 10% de K_2CrO_4 em pasta de cimento. Esse composto também foi definido como representante do Cr(VI) para comparação com o Cr(III) por ser solúvel em água (ATSDR, 2012). Busca-se analisar se esse fator da

solubilidade dos compostos pode ser relacionado com os resultados do processo de hidratação. Com isso, foram definidos os teores de adição de 0%, 10%, 20% e 30% dos compostos de Cr.

A escolha da pasta de cimento Portland foi realizada pois é o material comumente utilizado para estudar o processo de hidratação, devido à maior facilidade operacional. As análises realizadas para a caracterização desse material requerem um menor volume de amostras e, conseqüentemente, geram menos resíduos do que em comparação com a produção de materiais como argamassa e concreto. Assim, também é possível evitar desperdícios de matérias-primas que causam impactos ambientais pela redução de recursos naturais. Além disso, diminuiu-se a geração de efluentes perigosos da lavagem dos utensílios utilizados para a produção dos materiais, que pode causar contaminação das águas. Também diminuiu-se a geração de resíduos perigosos da destinação final do material desenvolvido com incorporação de Cr, que pode causar contaminação do solo e diminuir a vida útil de aterros de resíduos perigosos.

Ainda, optou-se por realizar as análises nas idades iniciais de hidratação do cimento Portland, iguais a 1, 3 e 7 dias, utilizando o CPV-ARI, o qual é um cimento de alto ganho inicial de resistência e, segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018), deve atingir o requisito mecânico de resistência à compressão já aos 7 dias de idade de cura. Além disso, conforme a mesma normativa, o CPV-ARI é uma das classes de cimento Portland que deve possuir o menor teor de adições em sua composição (no máximo 10%), a fim de causar menos interferência nas avaliações realizadas. Em adição, as análises para idades mais avançadas foram inviabilizadas devido a falhas mecânicas em equipamentos de análise no período da pesquisa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CROMO

O Cr é um metal geralmente encontrado em resíduos de processos industriais como galvanoplastia, curtimento do couro, produção de aço inoxidável, além de estar presente em produtos químicos. No meio ambiente, o Cr apresenta-se principalmente em dois estados de oxidação: trivalente (Cr(III)), e hexavalente (Cr(VI)) (ZHANG, M. *et al.*, 2020).

Na água, de forma natural, o Cr pode ser encontrado apenas em baixas quantidades. Devido às propriedades dos compostos desse metal, a maior parte de Cr(III) fica adsorvido em partículas sólidas em suspensão ou ligado à matéria orgânica. Já o Cr(VI) geralmente está dissolvido na água e é considerado uma das formas de Cr com maior mobilidade em sistemas aquáticos (BISWAL *et al.*, 2021).

O Cr(VI) é extremamente tóxico, em comparação ao Cr(III), e possui toxicidade crônica e aguda (NIOSH, 2019), causando impactos ambientais mais significativos ao meio ambiente e à saúde humana, como câncer e úlceras (ZHANG, M. *et al.*, 2020). A maioria dos sais de Cr(VI) é solúvel no pH biológico, enquanto os compostos de Cr(III) são geralmente pouco solúveis, por isso o primeiro possui maior facilidade de penetração nas células, trazendo maior preocupação para a saúde humana com sua toxicidade (FELCMAN, 1980).

O Quadro 1 apresenta alguns dos principais compostos de Cr que são utilizados em indústrias, assim como sua solubilidade em água, dando destaque aos compostos Cr_2O_3 e K_2CrO_4 , objetos de estudo neste trabalho. Importante ressaltar que o Cr_2O_3 se trata de um óxido insolúvel e o K_2CrO_4 de um sal solúvel.

Quadro 1 – Solubilidade dos principais compostos de cromo utilizados em indústrias

Composto	Fórmula química	Número de oxidação	Solubilidade em água	Utilização industrial
Cromato de cálcio	CaCrO ₄	+6	Levemente solúvel	Inibição da corrosão, despolarização de baterias e camada protetora de aços e metais leves
Óxido de cromo	Cr₂O₃	+3	Insolúvel	Pigmentos, cerâmicas, vidros, tintas poliméricas ou de látex
Dióxido de cromo	CrO ₂	+6	Insolúvel	Fitas magnéticas de alta energia
Trióxido de cromo	CrO ₃	+6	Solúvel	Cromagem para indústria de automóveis, inibição de corrosão para ligas de ferro, oxidação e catalisação em sínteses orgânicas
Cromato de chumbo	PbCrO ₄	+6	Insolúvel	Pigmentos ¹
Dicromato de potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	+6	Solúvel	Processos fotoquímicos, pigmentos, fórmulas para preservação de madeiras
Dicromato de sódio	Na ₂ Cr ₂ O ₇	+6	Solúvel	Reagente primário para obtenção dos outros compostos
Cromato de sódio	Na ₂ CrO ₄	+6	Solúvel	-
Cromato de potássio	K₂CrO₄	+6	Solúvel	Pirotecnia

¹Composto proibido no Brasil em concentrações acima de 0,06% de chumbo, em peso, expresso em chumbo metálico, para fabricação de tintas imobiliárias e infantis, não sendo aplicável para algumas outras aplicações, como tintas automotivas e industriais (BRASIL, 2018).

Fonte: Elaborado pela autora, baseado em Felcman (1980) e ATSDR (2012).

Em relação à reatividade do Cr, o metal encontra-se no meio da fila de reatividade dos metais, entre o zinco (Zn) (mais reativo) e o ferro (Fe) (menos reativo). Comparando a reatividade do Cr com um dos elementos presentes nos produtos de hidratação do cimento Portland, nota-se que o cálcio (Ca) possui maior reatividade que o Cr, ou seja, o Ca possui maior capacidade de deslocar o Cr em uma reação de deslocamento (PERUZZO; CANTO, 2006).

2.1.1 Resíduos contendo Cromo

O Cr pode estar presente em efluentes industriais, devido às matérias-primas e insumos utilizados em seus processos produtivos (BISWAL *et al.*, 2021), como também em resíduos sólidos resultantes de processos produtivos.

Em relação aos resíduos, Mahedi e Cetin (2019) citam as cinzas volantes, que são coprodutos da queima do carvão mineral para produção de energia elétrica

em termoelétricas. O principal metal presente na composição das cinzas volantes é o Fe, encontrado entre 2 e 3% pelos autores. Porém, o Cr também está presente na composição desse coproduto, apesar de ser em menores quantidades (cerca de 0,007%). É importante pontuar que já existem diversos estudos de incorporações de cinzas volantes em materiais da construção civil, como Nogueira (2011) que estudou a viabilidade da utilização de cinzas volantes para produção de blocos de cimento Portland; Vasconcelos *et al.* (2019) que avaliaram a utilização dessas cinzas para construção de pavimentos; e Liu e Zhang (2021) que realizaram modelagem sobre a temperatura de hidratação, microestrutura e difusão iônica de pasta de cimento contendo cinzas volantes.

Ledesma *et al.* (2018) falam sobre o pó de aciaria utilizado no processo de produção de aço na etapa de fusão das sucatas metálicas. Esse pó pode variar sua composição química de acordo com o tipo de aço a ser produzido, como também suas adições e outras matérias-primas utilizadas no processo. Porém, os autores afirmam que há diversos metais em sua composição química, dentre eles o Cr. Nas amostras estudadas, encontrou-se aproximadamente 0,5% de Cr na forma de Cr_2O_3 no pó de aciaria, comparado com valores de 0,2% e 0,3% encontrados em outras literaturas levantadas pelos autores. Em outro estudo sobre esse resíduo, Brehm *et al.* (2017) encontraram 1,39% de Cr na composição química de pó de aciaria.

Um dos principais resíduos contendo Cr no Rio Grande do Sul é o lodo de curtume, gerado na etapa de tratamento de efluente do processo produtivo de indústrias de couro. Esse lodo possui diversos metais em sua composição, porém, o Cr é o que traz maior preocupação por sua toxicidade, estando presente em torno de 30% no resíduo (KONG *et al.*, 2020). No Brasil, segundo Nogueira *et al.* (2018), estima-se que a cada 1.000 peças produzidas em couro são gerados 7 m³ de resíduos de lodo de curtume. Além disso, dados apontam que, apenas no 1º trimestre de 2022, foram enviados para curtimento com Cr 6.715.357 unidades de couro, sendo que o Rio Grande do Sul produziu 9% deste total (IBGE, 2022).

Também existe o lodo de galvanização, um resíduo das indústrias que realizam o processo de galvanoplastia. Um dos metais usados durante os banhos eletroquímicos da galvanoplastia é o Cr, com a finalidade de tornar as peças mais resistentes ao desgaste e à corrosão e aumentar sua espessura. O efluente gerado na etapa de galvanoplastia necessita de tratamento especial via eletrocoagulação e,

como resultado, tem-se o resíduo de lodo de galvanização. Esse lodo possui em sua composição entre 7 e 11% de Cr (FAVERO, 2020).

Outro lodo contendo Cr é o lodo de fosfatização, um resíduo gerado no tratamento de efluentes de indústrias que realizam revestimento fosfático de aço. Esse resíduo é considerado Classe II A – Não Inerte (ABNT, 2004), porém, conforme Brehm *et al.* (2013) o lodo de fosfatização contém 0,0005% de Cr em sua composição.

Além desses, existe o resíduo gerado pelas próprias plantas de produção de Cr metálico e cromato. Esse resíduo, chamado de “resíduo de cromo”, possui 2,57% de Cr total em sua composição e é considerado perigoso devido às concentrações de aproximadamente 0,19% de Cr(VI) solúvel, causando impactos ambientais graves na saúde humana e ao meio ambiente quando lixiviado. Estima-se que na produção de 1 tonelada do cromo metálico, são geradas 7 toneladas do “resíduo de cromo” (KAN; SHI, 2008).

2.1.2 Impactos Ambientais de Resíduos contendo Cromo

Como comentado, o Cr(VI) é a forma que possui maior preocupação em relação ao Cr, pela sua mobilidade e toxicidade, causando impactos na saúde humana como câncer e danos no DNA (Zhang M. *et al.*, 2020). Segundo a NBR 10.004 de 2004, a toxicidade é uma propriedade do resíduo na qual um agente tóxico tem potencial de provocar um impacto negativo durante a interação com o organismo. Essa toxicidade pode ser apresentada através da concentração do metal no extrato lixiviado do resíduo acima dos limites da norma; da presença de alguma substância previamente definida como substância que confere periculosidade aos resíduos, substâncias agudamente tóxicas ou substâncias tóxicas em sua composição; de produtos fora do prazo de validade; ou de comprovação de letalidade em seres humanos (ABNT, 2004).

Segundo o NIOSH (2019), o Cr é prejudicial para a pele, olhos, sangue e sistema respiratório e, especialmente o Cr(VI), é considerado cancerígeno. A intoxicação por Cr(VI) normalmente ocorre através da inalação, contato com a pele ou ingestão, causando diversas complicações nas vias respiratórias e possuindo ação irritante e corrosiva no corpo humano (MOREIRA; BUENO, 2019). O Cr também possui ação maléfica no trato gastrointestinal dos seres humanos e uma

das formas de ingestão do metal é através do consumo de água com concentrações de Cr acima do permitido em legislação (OLIVEIRA *et al.*, 2021).

Em São Paulo, foram reportadas concentrações de Cr total entre 0,0045 e 0,11 mg/L na água bruta do abastecimento público (OLIVEIRA *et al.*, 2021), sendo que o limite de potabilidade da água para Cr total é de 0,05 mg/L, conforme Portaria nº 888 (MS, 2021). Da mesma forma, em relação às águas superficiais, a Resolução nº 357, a qual classifica os corpos de água no Brasil, mostra que o limite para o padrão de qualidade de águas doces que podem ser utilizadas para consumo humano, após os devidos tratamentos, também é de, no máximo 0,05 mg/L de Cr total (CONAMA, 2005).

Outro impacto ambiental do Cr em relação à água refere-se à assimilação do cromato por fitoplânctons do sistema aquático. A forma de Cr que está presente em maiores quantidades em águas marinhas é o Cr(VI), pois as condições de oxidação são elevadas nesse meio, tornando-o estável. Esse Cr(VI) é acumulado em espécies da fauna aquática através de difusão passiva e é bioacumulado por espécies maiores, como peixes e, conseqüentemente, humanos quando alimentados por estes peixes (MIRANDA FILHO *et al.*, 2011). Em relação ao descarte de efluentes, que também pode trazer contaminação de Cr para as águas, o limite de concentração do metal é dividido entre o Cr(VI) e o Cr(III), sendo igual a 0,1 mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente, de acordo com a Resolução nº 430 (CONAMA, 2011).

Sobre o impacto do Cr no solo, a legislação brasileira que trata sobre os efeitos do descarte de alguns elementos químicos no solo é representada pela Resolução nº 420 (CONAMA, 2009). Essa Resolução apresenta os critérios e valores orientadores para a qualidade do solo e da água subterrânea, onde cita-se que é passível de investigação de contaminação as áreas onde o limite de concentração de Cr total esteja acima de 400 mg/kg em solos de áreas industriais e de 50 µg/L na água subterrânea (CONAMA, 2009). Como exemplo, em estudo sobre o comportamento do Cr(III) em solo arável, resultante da aplicação de fertilizante de couro hidratado, Ribeiro *et al.* (2016) verificaram que essa aplicação em solos pobres em matéria orgânica ou solos ricos em manganês faz com que ocorra a oxidação do Cr(III) para Cr(VI), tóxico.

2.2 ESTABILIZAÇÃO POR SOLIDIFICAÇÃO – E/S

A Estabilização por Solidificação (E/S) de resíduos em matriz de cimento Portland pode ser definida como um processo de tratamento tanto físico, quanto químico. Ou seja, essa técnica trata o contaminante fisicamente, a partir do aprisionamento do mesmo em uma matriz sólida, como também quimicamente, através da reação do contaminante com um aglomerante, convertendo-o em uma forma de menor toxicidade (PAIXÃO, 2019).

Um ponto de extrema importância para a viabilizar a utilização da técnica de E/S é verificar se o resíduo e o material aglomerante são compatíveis. Por exemplo, para o cimento, metais tóxicos, oxidantes e materiais radioativos são compatíveis, enquanto solventes orgânicos e halogênio são incompatíveis, pois impedem e/ou retardam a cura do cimento (IVANOV, 2013). Por isso, geralmente, utiliza-se cimento Portland para o processo de E/S de resíduos que contenham metais, visto que o aglomerante é um dos materiais mais adaptáveis para essa técnica. Ledesma *et al.* (2018) corroboram com o assunto, afirmando que as técnicas de E/S são adequadas principalmente para imobilização de metais tóxicos. Outro fator importante para a capacidade de fixação da matriz de cimento Portland e para a durabilidade do encapsulamento é a quantidade de água utilizada para desenvolvimento do material. Esse fator é determinante para a formação da estrutura de poros da matriz (MACIEL, 2015).

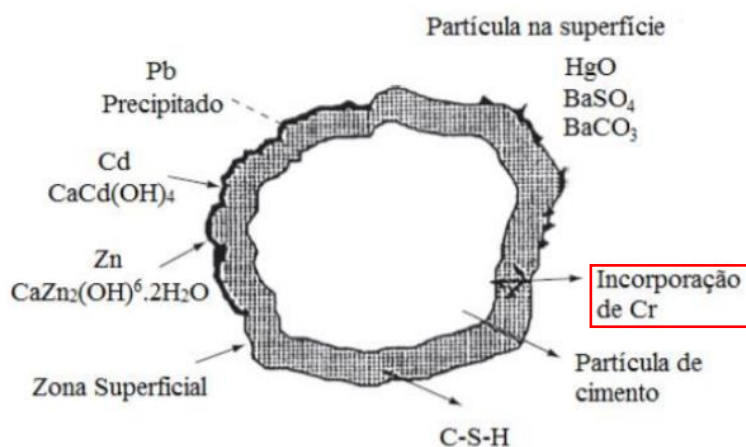
Com a aplicação das técnicas de E/S em matriz de cimento Portland, metais tóxicos como cádmio (Cd^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) reagem com portlandita e são convertidos em, respectivamente, $\text{Ca}[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ e $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo o primeiro um íon complexo e o segundo um sal duplo. O chumbo (Pb^{2+}) comporta-se de outra maneira, sendo precipitado e incorporado na superfície do composto hidratado. O aumento do pH afeta o bário (Ba^{2+}) e o mercúrio (Hg^{2+}), pois os cátions são convertidos em BaSO_4 , BaCO_3 e HgO , sendo os dois primeiros carbonatos insolúveis e o último um óxido insolúvel. Esses compostos ficam na superfície da partícula de cimento (BREHM, 2004; PAIXÃO, 2019).

Já em relação aos compostos de Cr, Paixão (2019) cita que o Cr(III) incorpora-se no interior do composto hidratado C-S-H, enquanto a E/S de resíduos contendo Cr(VI) pode ocorrer através dos seguintes mecanismos: adsorção, encapsulamento, troca iônica e precipitação de espécies insolúveis. A troca iônica

possui maior importância no resultado de lixiviação de Cr dos materiais, através da troca iônica nas fases de etringita e monossulfoaluminato de cálcio, pois esses produtos possuem boa capacidade de ligação com o CrO_4^{2-} (ZHANG, M. *et al.*, 2020).

Conforme Conner (1990), com a utilização de cimento Portland comum e resíduos sólidos industriais perigosos para a aplicação da E/S o pH da matriz acaba favorecendo a conversão de cátions em hidróxidos, óxidos e carbonatos insolúveis. Além disso, essa aplicação possibilita que os íons metálicos sejam incorporados na estrutura cristalina da matriz de cimento. A Figura 1 apresenta o esquema de E/S em matriz de cimento Portland, com destaque para o metal Cr.

Figura 1 – Esquema de E/S em matriz de cimento Portland



Fonte: Conner (1990).

2.3 CIMENTO PORTLAND

O Cimento Portland pode ser descrito como um pó fino que possui propriedades aglomerantes ou ligantes e, com a adição de água, esse material passa por um processo de endurecimento. As características do cimento Portland são muito importantes para a produção de argamassas e concretos, e dependem diretamente da qualidade e da proporção de matérias-primas utilizadas para sua fabricação (MOURA, 2018).

O principal material utilizado para fabricação do cimento Portland é o clínquer, o qual é constituído por silicatos e aluminatos de cálcio e é obtido através de processo industrial envolvendo moagem e queima. As matérias-primas do clínquer devem possuir alguns elementos para produção desses componentes citados,

sendo os principais Ca, silício (Si), alumínio (Al) e Fe (REZENDE, 2016). O cimento Portland pode ser fabricado a partir da mistura de diversas matérias-primas, mas, comumente são utilizados os materiais carbonáticos (CaCO_3), materiais argilosos à base de sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e hematita (Fe_2O_3) (MOURA, 2018).

A fabricação do cimento Portland é realizada através de etapas de moagem das matérias-primas e adições de mistura em proporções adequadas para as características necessárias do produto final. Esses materiais passam por calcinação em fornos rotativos, em temperatura de aproximadamente 1450°C e nessa etapa a mistura de materiais passa por um processo de fusão, o qual resulta na formação do clínquer. Após a produção do clínquer, esse material passa por um novo processo de moagem, a fim de adquirir granulometria menor que $75\ \mu\text{m}$. Ainda, nessa etapa, são adicionadas pequenas quantidades de gesso, para evitar a pega instantânea, e outros materiais corretivos, com a função de suprir a falta de elementos que não estiveram presentes nas matérias primas principais (MOURA, 2018). A composição química típica do clínquer é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Principais constituintes na composição química do clínquer

Constituinte	Sigla	Fórmula Molecular	%
Alita	C_3S	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	50 a 70
Belita	C_2S	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	15 a 30
Aluminato Tricálcico	C_3A	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	5 a 10
Ferro Aluminato Tetracálcico	C_4AF	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	5 a 15

Fonte: Elaborada pela autora, adaptada de Paixão (2019).

Além desses constituintes principais, o cimento Portland resultante do clínquer pode conter impurezas oriundas do sistema de produção do material, como magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K) e enxofre (S). Essas impurezas podem ser incorporadas aos principais compostos do clínquer. Em quantidades pequenas, essas impurezas podem não trazer mudanças significativas na estrutura cristalina e na reatividade do material, porém, em quantidades maiores, essas alterações podem ocorrer (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

A mistura do clínquer com sulfato de cálcio resulta no cimento Portland e, além disso, também são realizadas algumas adições minerais, como material pozolânico, escória granulada de alto forno e materiais carbonáticos. Essas adições são realizadas por motivos econômicos e ambientais, pois a redução da quantidade de clínquer também reduz o alto consumo de energia necessário para sua produção.

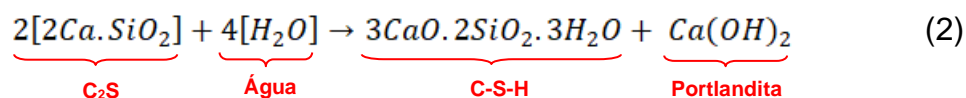
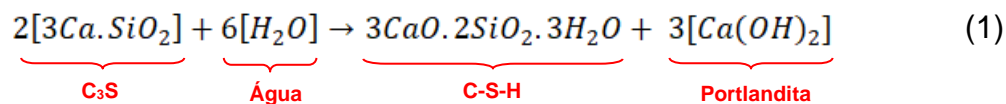
Ademais, essas adições minerais auxiliam na elevação de parâmetros como resistência e durabilidade (BASTOS, 2016).

2.4 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

A hidratação do cimento é o processo principal para materiais cimentícios, onde um fluido é transformado em um sólido rígido, sem necessidade de calor ou outro processo (SCRIVENER; NONAT, 2011). Essa hidratação também pode ser descrita como o processo de formação de produtos hidratados a partir da presença dos silicatos e aluminatos da composição química do clínquer combinados com água. Esses produtos são responsáveis pela formação de uma massa firme e resistente, chamada de pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 2016). A reatividade dos compostos do cimento Portland é influenciada por fatores como a dimensão da partícula, a estrutura cristalina e a temperatura de hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Existem dois mecanismos de hidratação do cimento Portland. O primeiro, chamado de mecanismo de dissolução-precipitação, ocorre com dominância nos estágios iniciais da hidratação do cimento, envolvendo o fenômeno de dissolução de compostos anidros em constituintes iônicos, seguido da formação de hidratos em solução e precipitação desses hidratos. Já o segundo, chamado de hidratação no estado sólido ou topoquímico, ocorre em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica da solução é restringida. As reações desse segundo mecanismo ocorrem na superfície dos compostos do cimento anidro, sem que os mesmos entrem em solução (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Scrivener e Nonat (2011) citam que o processo de hidratação ocorre majoritariamente através do mecanismo de dissolução-precipitação.

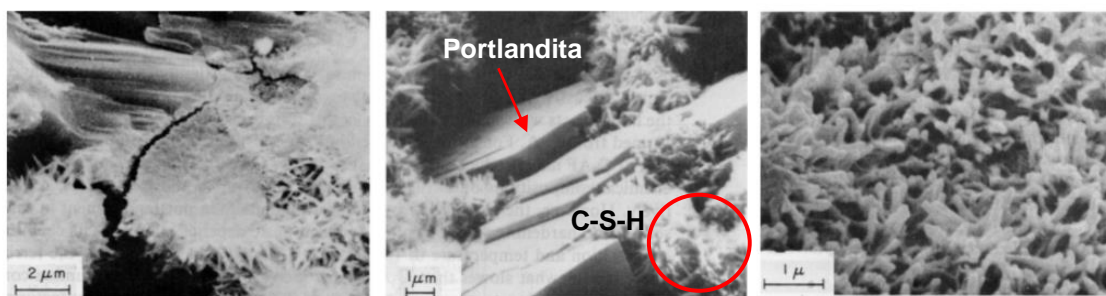
A hidratação de C_3S e C_2S , principais constituintes do clínquer, resulta nos principais produtos de hidratação do cimento: a portlandita, também representada por $Ca(OH)_2$ e o silicato de cálcio hidratado, ou apenas C-S-H ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$) (MOURA, 2018). As Equações 1 e 2 apresentam as reações, de forma simplificada, que ocorrem entre C_3S e C_2S com a água, respectivamente, e que resultam nestes compostos hidratados.



Pode-se perceber nessas reações que tanto a hidratação de C_3S quanto a hidratação de C_2S formam os dois compostos hidratados (portlandita e C-S-H), com diferença apenas na quantidade de portlandita resultante (PAIXÃO, 2019). A reação de C_3S ocorre de forma rápida e desprende uma quantidade considerada média de calor (500 J/g^{-1}), além de ser responsável pela resistência inicial e pelo aumento da resistência final do material. Enquanto isso, a reação de C_2S é de hidratação mais lenta, despreendendo menos calor (250 J/g^{-1}), e é responsável pelo aumento da resistência do material em idades mais avançadas de cura (MOURA, 2018).

A portlandita formada pelo processo de hidratação apresenta cristais maciços e sua morfologia pode variar conforme a disponibilidade de espaço, a temperatura de hidratação e impurezas presentes no sistema. O C-S-H geralmente apresenta morfologia fibrosa e pode ser do tipo produto interno, formado dentro dos limites originais do grão de cimento, ou produto externo, formado no ambiente aquoso fora dos limites do grão (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Os C-S-H também podem se apresentar de outras diversas formas de difícil definição, como partículas lamelares, malha reticulada e grãos irregulares. A forma predominantemente encontrada é de partículas fibrosas, podendo ser sólidas, ocas, lamelares e/ou com ramificações nas extremidades. O comprimento médio varia entre 0,5 e 2 μm e a largura é inferior a 0,2 μm (NEVILLE, 2016). A Figura 2 apresenta uma análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de uma pasta de cimento, onde é possível identificar as diferenças estruturais de CH e C-S-H.

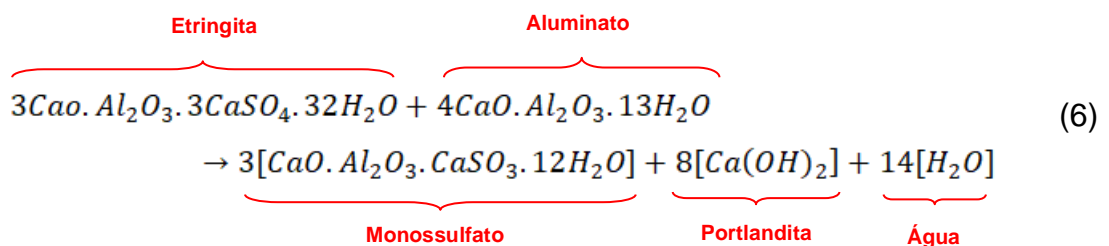
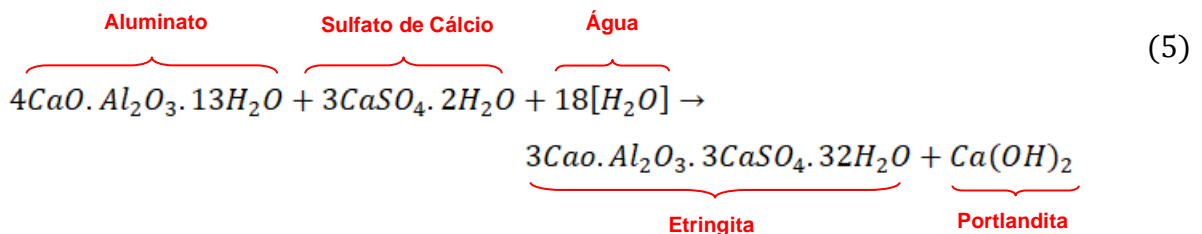
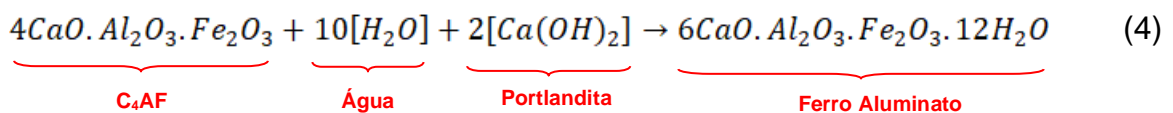
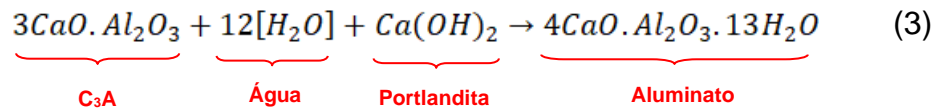
Figura 2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de pasta de cimento



Fonte: Metha e Monteiro (2014).

Já a hidratação dos demais constituintes principais do clínquer (C_3A e C_4AF) ocorre através da reação destes com água e com a portlandita produzida nas reações anteriores. Essas reações acontecem de forma rápida, sendo que a reação de C_3A libera grande quantidade de calor (1350 J/g^{-1}), e, geralmente, é necessário realizar adições para desacelerar esta etapa do processo de hidratação, como, por exemplo, a adição de sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Isso proporciona um maior tempo de início e de fim de pega para o material (PAIXÃO, 2019; MOURA, 2018; METHA; MONTEIRO, 2014).

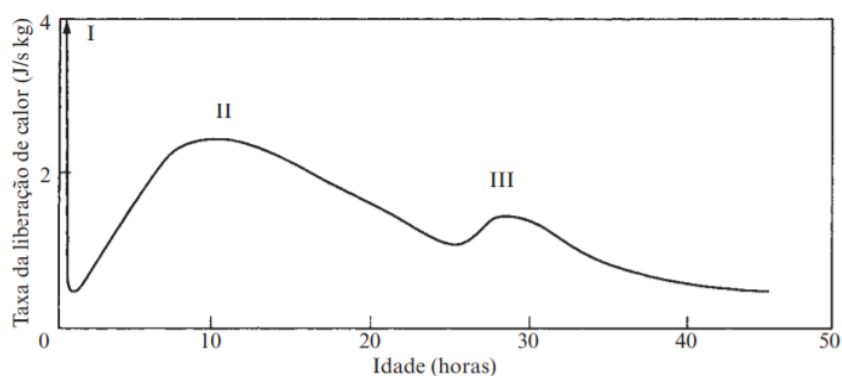
O produto resultante da reação do processo de hidratação de C_3A reage com o sulfato de cálcio produzindo sulfoaluminato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como etringita, que contribui para o enrijecimento, pega e desenvolvimento da resistência inicial do material. Além disso, o excesso do produto da Equação 3 também reage com a etringita, resultando na produção de monossulfatos ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (PAIXÃO, 2019; MOURA, 2018; METHA; MONTEIRO, 2014). A etringita possui morfologia de cristais aciculares, enquanto o monossulfato é encontrado na forma de placa hexagonal. As Equações 3 a 6 apresentam essas reações.



Em resumo, o processo de hidratação é iniciado pelo contato de C_3S e água, quando é formada uma camada de C-S-H ao redor de seus grãos. Nesse momento ocorre um retardo da reação, conhecido como período de dormência (SCRIVENER; NONAT, 2011). Durante a fase inicial, começam a aparecer cristais de etringita e, após algumas horas, grandes cristais de portlandita e pequenas redes fibrosas de C-S-H começam a preencher os espaços vazios que antes eram ocupados por água e partículas de cimento em dissolução. Passados alguns dias, a etringita pode se decompor para formar o monosulfoaluminato hidratado (METHA; MONTEIRO, 2014).

A reação de hidratação do cimento Portland é uma reação exotérmica e a taxa de liberação de calor indica a velocidade do processo de hidratação. Há três picos de hidratação que ocorrem dentro das primeiras 72 horas (ou 3 dias) desde que o material entra em contato com a água. O primeiro pico, indicado como “I” na Figura 3, é o mais elevado, representando a hidratação inicial da superfície dos grãos do cimento, como a hidratação de C_3S e o calor de dissolução de aluminatos e sulfatos, seguido por um período de dormência, citado anteriormente, correspondente ao espaço entre os picos “I” e “II” da Figura 3. Esse período de dormência ocorre devido à redução de solubilidade dos aluminatos pela presença do sulfato na solução. O segundo pico (“II” da Figura 3) representa a pega e é acelerado pela presença de álcalis, pela finura do cimento e pela elevação da temperatura e representa a formação de etringita, a dissolução de C_3S e a formação de C-S-H. Nesse segundo pico a dimensão dos poros da pasta diminui e a resistência aumenta (NEVILLE, 2016; METHA; MONTEIRO, 2014). A Figura 3 apresenta a variação da taxa de liberação de calor ao longo do tempo.

Figura 3 – Liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland



Fonte: Neville, 2016.

O entendimento da estrutura física dos produtos de hidratação também é muito importante, visto que algumas das propriedades mecânicas da pasta de cimento endurecida dependem mais desse fator do que da composição química do material. A pasta de cimento hidratada, então, consiste em produtos hidratados, os quais são mal cristalizados e identificados como gel, cristais de portlandita, cimento anidro e espaços residuais preenchidos pela água (NEVILLE, 2016).

A hidratação do cimento Portland envolve diversos processos e fenômenos, os quais são ainda mais complexos na presença de metais tóxicos. Esses metais podem estar presentes na pasta de cimento através da aplicação da técnica de E/S de resíduos em matrizes de cimento Portland (CHEN *et al.*, 2009). A presença de Cr pode afetar significativamente o comportamento da hidratação da matriz cimentícia, dependendo da quantidade do metal incorporado no material (ZHANG, M. *et al.*, 2020).

2.5 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND NA PRESENÇA DE Cr_2O_3 E K_2CrO_4

A caracterização e avaliação, através de ensaios químicos, físicos e mecânicos, de materiais a base de cimento Portland contendo Cr é muito importante para analisar a viabilidade dessa incorporação. Uma correlação pouco realizada é a avaliação da influência desse metal no processo de hidratação do cimento Portland. Conforme Neville (2016) a evolução da hidratação em materiais a base de cimento pode ser avaliada utilizando as técnicas que analisem a quantidade de portlandita na pasta, o calor de hidratação liberado, o total de cimento anidro e a resistência da pasta hidratada. Algumas técnicas citadas pelo autor são as técnicas termogravimétricas, como termogravimetria (TG) e análise diferencial térmica (DTA) e imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Sendo assim, estão apresentados Quadro 2 os 15 artigos selecionados durante revisão sistemática da literatura, nos quais foi abordado o processo de hidratação nos materiais contendo os compostos de Cr selecionados para esta pesquisa (Cr_2O_3 e K_2CrO_4). Na análise comparativa entre os artigos, foi possível verificar que as conclusões dos autores sobre o efeito dos compostos de Cr na hidratação divergem.

Sobre os estudos incorporando Cr_2O_3 , Stephan *et al.* (1999a) concluem que houve aceleração da hidratação de C_3S nas amostras com 0,5% e 2,5% do óxido de

cromo, enquanto Hekal, Hashem e Amin (2010) citam que ocorreu um retardo na hidratação de C_3S na presença de Cr_2O_3 , especialmente nas primeiras horas de hidratação. Lv *et al.* (2015), por sua vez, apontam retardo na hidratação de C_3S na amostra com 3% de Cr_2O_3 , enquanto ocorreu aceleração em incorporações menores. Em relação à hidratação de C_2S com incorporação de Cr_2O_3 , Parkash *et al.* (2010) concluíram que houve aceleração na hidratação em concentrações menores que 5% do óxido de cromo. Na concentração de 5%, houve retardo.

Para as amostras de C_3A de Stephan *et al.* (1999b), a incorporação de até 0,5% de Cr_2O_3 não afetou a hidratação, enquanto com 0,5% ela foi acelerada e acima de 2,5% ocorreu seu retardo. Li *et al.* (2014) apontam que ocorreu aceleração da hidratação de C_3A aos 3 dias de idade de cura e retardo aos 7 dias, nas amostras contendo Cr_2O_3 . Para C_4AF , a presença de Cr_2O_3 retardou o processo de hidratação (STEPHAN *et al.*, 1999b).

Nazari e Riahi (2011), os quais analisaram concreto, também comentam que ocorreu um pequeno atraso na hidratação inicial das amostras contendo Cr_2O_3 , o que vai de encontro à conclusão de Hekal, Hashem e Amin (2010), que analisaram pasta de cimento. Porém, Nazari e Riahi (2011) concluem que, no geral, a hidratação é acelerada na presença de Cr_2O_3 . Benarchid *et al.* (2005) (pasta de cimento) e Sinyoung *et al.* (2011) (argamassa) indicam que há retardo na hidratação.

Para K_2CrO_4 também há discordância entre os resultados dos autores. Nas pastas de cimento de Nocun-Wczelik (1997), Duran *et al.* (2016) e Shatat, Ali e Tantawy (2015) houve aceleração da hidratação na presença do cromato de potássio. Já nas pastas de Wang e Wipulanandan (2000) e Zhang, S. *et al.* (2020) ocorreu retardo. Li *et al.* (2014) e Bakhshi, Sarrafi e Ramezani pour (2019) não concluem sobre a aceleração ou retardo da hidratação das suas amostras na presença de K_2CrO_4 .

O detalhamento dos resultados das análises realizadas pelos autores é discutido a seguir.

Quadro 2 – Artigos selecionados na revisão sistemática da literatura

(Continua)

Autor(es)	Título do Artigo	Ano de Publicação	Material	Composto de Cromo	Quantidade do Composto	Outros Materiais	Relação a/c	Tempo de cura	Interrupção da Hidratação	Análises Relevantes
Nocun-Wczelik	<i>Calorimetric studies of cementitious materials – Chromium interaction</i>	1997	Pasta de cimento	K ₂ CrO ₄	0,5%, 1%, 3% e 6%	Cimento (CP-I) e água	0,5	24 e 72 horas	Não aplicável para calorimetria	Calorimetria
Stephan <i>et al.</i>	<i>Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part I. C₃S</i>	1999	Clínquer + Pasta de cimento	Cr ₂ O ₃	0,02%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2,5% e 5% de Cr, em massa, no clínquer	CaCO ₃ e SiO ₂ (clínquer) Clínquer e água (pasta de cimento)	0,5	1, 7 e 28 dias	Mergulhado em acetona e secagem em dessecador	DRX Calorimetria MEV
Stephan <i>et al.</i>	<i>Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part II. C₃A and C₄AF</i>	1999	Clínquer + Pasta de cimento	Cr ₂ O ₃	0,02%, 0,1%, 0,5%, 1%, 2,5% e 5% de Cr, em massa, no clínquer	CaCO ₃ , Al ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ (clínquer) Clínquer e água (pasta de cimento)	0,5	1, 7 e 28 dias	Mergulhado em acetona e secagem em dessecador	DRX Calorimetria MEV
Wang e Vipulanandan	<i>Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses</i>	2000	Pasta de cimento	K ₂ CrO ₄	0,5%, 2% e 5%, em massa	Cimento (CP-I) e água	0,5	28 dias	Hidratação não foi interrompida	Resistência à compressão DRX
Benarchid <i>et al.</i>	<i>Formation and hydraulic behavior of chromium–phosphorus doped calcium sulfoaluminate cement</i>	2005	Clínquer + Pasta de cimento	Cr ₂ O ₃	0,12%, 0,31%, 0,62% e 0,94%, em massa	CaO, Al ₂ O ₃ , CaSO ₄ e P ₂ O ₅	10	1 dia	Lavagem com acetona	Calorimetria isotérmica DTA
Hekal, Hashem e Amin	<i>Chromium (III) Immobilization and Its Influence on C₃S Hydration</i>	2010	Clínquer + Pasta de cimento	Cr ₂ O ₃	1% e 3%, em massa	C ₃ S (quartzo e CaCO ₃) e CaF ₂ (clínquer) Clínquer e água ou CrCl ₃ (pasta de cimento)	10	3 e 6 horas e 1, 3 e 7 dias	Mergulhando as amostras por meia hora em uma solução 1:3, em volume, de acetona e metanol	DRX

Quadro 2 – Artigos selecionados na revisão sistemática da literatura

(Continua)

Autor(es)	Título do Artigo	Ano de Publicação	Material	Composto de Cromo	Quantidade do Composto	Outros Materiais	Relação a/c	Tempo de cura	Interrupção da Hidratação	Análises Relevantes
Parkash <i>et al.</i>	<i>Effect of chromium addition on the kinetics of hydration of dicalcium silicate phase</i>	2010	Clínquer + Pasta de cimento	Cr ₂ O ₃	0,5%, 0,7%, 1% e 5%, em massa	CaO e SiO ₂ (clínquer) Clínquer e água (pasta de cimento)	2	3, 7, 14, 28, 60, 90 e 180 dias	Tratamento com acetona anidra e secagem no vácuo por 2 horas	DRX TG DTA MEV
Sinyoung <i>et al.</i>	<i>Chromium behavior during cement-production processes: A clinkerization, hydration, and leaching study</i>	2011	Clínquer + Argamassa	Cr ₂ O ₃	0,1%, 0,5%, 1%, 2% e 5%, em massa	Farinha de cimento contendo calcário, argila e minério de Fe (clínquer) Clínquer, gesso, areia e água (argamassa)	0,45	7 e 28 dias	Mergulhando as amostras em acetona	DRX MEV DTA Resistência à compressão
Nazari e Riahi	<i>The effects of Cr₂O₃ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media</i>	2011	Concreto	Cr ₂ O ₃	0,5%, 1%, 1,5% e 2%, em massa	Cimento (CP-I), areia e brita	0,4	15 horas, 7, 28 e 90 dias	Imersão em acetona	Resistência à compressão TG Calorimetria
Li <i>et al.</i>	<i>Stabilization / solidification on chromium (III) wastes by C₃A and C₃A hydrated matrix</i>	2014	Clínquer + Pasta de cimento	Cr ₂ O ₃ no clínquer e K ₂ CrO ₄ na pasta	1% de Cr ₂ O ₃ e 0,87% de K ₂ CrO ₄	Ca(OH) ₂ e Al ₂ O ₃ (clínquer) Clínquer, gesso e água (pasta de cimento)	1	3 e 7 dias	Hidratação não foi interrompida	DRX MET/EDS

Quadro 2 – Artigos selecionados na revisão sistemática da literatura

(Conclusão)

Autor(es)	Título do Artigo	Ano de Publicação	Material	Composto de Cromo	Quantidade do Composto	Outros Materiais	Relação a/c	Tempo de cura	Interrupção da Hidratação	Análises Relevantes
Lv <i>et al.</i>	<i>Stabilization of Cr(III) wastes by C3S and C3S hydrated matrix: comparison of two incorporation methods</i>	2015	Clínquer + pasta de cimento	Cr ₂ O ₃	0,1%, 0,5%, 1% e 3%, em massa	Ca(OH) ₂ e SiO ₂ (clínquer) Clínquer e água (pasta de cimento)	0,5	1, 7 e 28 dias	Imersão em Acetona e Éter	DRX Calorimetria
Shatat, Ali e Tantawy	<i>Hydration Characteristics and Immobilization of Cr (VI) in Slag Cement-CKD Pastes under Hydrothermal Treatment</i>	2015	Pasta de cimento	K ₂ CrO ₄	60 mL de solução de 5% do composto a cada 220 g de cimento com escória	Clínquer, cimento com escória de alto forno e água	0,27	24 horas	Hidratação não foi interrompida	Resistência à compressão DRX MEV
Duran <i>et al.</i>	<i>Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts</i>	2016	Pasta de cimento	K ₂ CrO ₄	1% do metal, em massa	CaAl ₂ O ₄ e água	0,4, 0,55, 0,7 e 1,58	5 e 30 minutos, 2, 6 e 48 horas	Imersas em N ₂ líquido e sublimadas à 40 °C com vácuo de 1 Pa, durante 24 h	DRX TG DTG
Bakhshi, Sarrafi e Ramezani anpour	<i>Immobilization of hexavalent chromium in cement mortar: leaching properties and microstructures</i>	2019	Argamassa	K ₂ CrO ₄	1%, 3% e 5%, em massa	Cimento (CP-I), areia e água	0,4, 0,45, 0,5, 0,55 e 0,6	28, 90 e 270 dias	Hidratação não foi interrompida	DRX MEV
Zhang, S. <i>et al.</i>	<i>Stabilization/solidification of hexavalent chromium containing tailings using low-carbon binders for cemented paste backfill</i>	2020	Pasta de cimento	K ₂ CrO ₄	5%, em massa	Cimento (clínquer com escória de alto forno, metacaulim, pó de brita, CaO e CaSO ₄) e água	0,5	3 dias	Moldas em partículas < 74 µm e imersas em isopropanol por 1 h, filtração à vácuo e forno de secagem à vácuo por 24 horas	DRX TG Resistência à compressão MEV-EDS

Legenda: DRX – Difração de Raios X; TG – Termogravimetria; DTA – Análise Diferencial Térmica; DTG – Termogravimetria Derivada; MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura; EDS: Análise Diferencial; MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

2.5.1 Incorporação dos Compostos de Cromo

Para auxiliar na compreensão dos resultados e para comparação dos estudos selecionados, primeiramente deve ser observada a forma de incorporação do composto de Cr no material, visto que essa etapa pode interferir nos resultados finais.

Sendo assim, Stephan *et al.* (1999a), Stephan *et al.* (1999b), Benarchid *et al.* (2005), Hekal, Hashem e Amin (2010) e Parkash *et al.* (2010) incorporaram Cr_2O_3 na forma de pó ao clínquer na etapa de produção deste material. Este clínquer, posteriormente, foi utilizado para confecção de pastas de cimento. Sinyoung *et al.* (2011) também incorporaram pó de Cr_2O_3 diretamente na produção do clínquer, porém confeccionaram amostras de argamassa com este clínquer para a etapa dos estudos de hidratação. Ainda sobre Cr_2O_3 , Nazari e Riahi (2011) elaboraram amostras de concreto e a incorporação de pó de Cr_2O_3 foi realizada com a substituição parcial do cimento pelo óxido de cromo diretamente na produção do concreto. Por fim, para Cr_2O_3 , Lv *et al.* (2015) realizaram a incorporação na forma de pó tanto no clínquer (na etapa de sua produção), como diretamente na elaboração da pasta de cimento.

Wang e Vipulanandan (2000) e Duran *et al.* (2016) adicionaram K_2CrO_4 na forma de pó diretamente na elaboração de pastas de cimento. Nocun-Wczelik (1997), Shatat, Ali e Tantawy (2015) e Zhang, S. *et al.* (2020) também realizaram a incorporação de K_2CrO_4 em pasta de cimento de modo semelhante, porém utilizando o composto na forma de solução. Bakhsi, Sarrafi e Ramezani pour (2019) utilizaram K_2CrO_4 na forma de pó para produção de argamassas.

Por fim, Li *et al.* (2014), único estudo selecionado que trabalhou com ambos os compostos, realizou a incorporação de Cr_2O_3 no clínquer, para posterior confecção de pastas de cimento contendo o clínquer produzido, enquanto a incorporação de K_2CrO_4 foi realizada diretamente nas pastas de cimento. Ambos os compostos foram adicionados na forma de pó.

2.5.2 Difração de Raios X

A análise de Difração de Raios X (DRX) de Stephan *et al.* (1999a) das pastas de cimento de C_3S contendo Cr_2O_3 mostra um aumento na intensidade do pico de portlandita em todas as idades de cura e aponta que todas as fases de C-S-H são amorfas. Algumas das amostras contendo 2,5% e 5% do metal apresentaram outros produtos com baixa concentração que não puderam ser identificados. Os mesmos autores, em outro estudo, verificaram na análise de DRX que a incorporação de até 0,5% de Cr_2O_3 não alterou nenhum produto da hidratação da pasta de cimento de C_3A , porém o processo de hidratação estava completo aos 7 dias de idade de cura. Já na amostra com 2,5% de Cr_2O_3 , o processo de hidratação ocorreu de forma mais lenta. Após 1 dia de cura desta amostra, um composto de Cr(VI) ($Ca_4Al_6O_{12}CrO_4$), anteriormente detectado no clínquer, não foi mais encontrado na pasta de cimento, apenas um composto de Cr(III) ($Ca_6Al_4Cr_2O_{15}$). Na amostra com 5% de Cr_2O_3 , os produtos da hidratação encontrados foram totalmente diferentes das demais amostras, sendo de difícil interpretação. Já na pasta de cimento de C_4AF a amostra com 28 dias de idade não apresentou hidratação completa (STEPHAN *et al.*, 1999b). Os autores não citam o detalhamento dos parâmetros utilizados no equipamento durante a leitura.

Na análise de DRX de Hekal, Hashem e Amin (2010) para pastas de cimento contendo Cr_2O_3 pôde-se observar que os picos dos produtos de hidratação C-S-H e portlandita das amostras contendo 1% e 3% de Cr_2O_3 foram menores do que na amostra de referência, mostrando que essas amostras sofreram maior retardo no processo de hidratação. Os autores ainda apontam que esse retardo ocorre principalmente nas idades iniciais de cura, como 3 horas. Os autores não citam o detalhamento dos parâmetros utilizados no equipamento durante a leitura.

Nesta análise de Parkash *et al.* (2010) é comentado que, na amostra de 0,7% de Cr_2O_3 , pode-se evidenciar que a quantidade de portlandita aumenta nos primeiros 14 dias mais rapidamente do que na amostra de referência e, nas idades mais avançadas, esse crescimento é mais demorado, até a idade de 60 dias, quando começa a decair. Os autores citam que um motivo para essa ocorrência pode ser a conversão de portlandita de cal de baixa pureza (CH-III) para portlandita de cal de pureza alto (CH-I) nas idades mais avançadas. Os autores realizaram a leitura da análise com fonte de $CuK\alpha$ e as medições foram com passo de 0,5 e tempo de 1 min

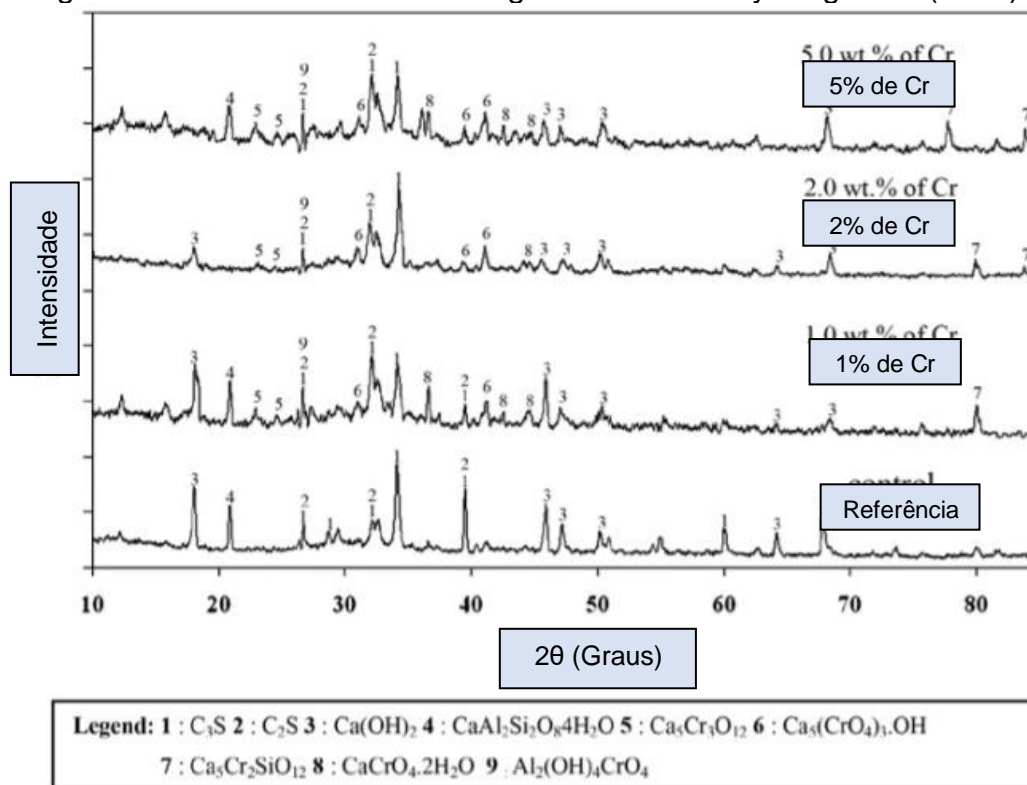
em cada passo, apresentando os resultados apenas pelo fragmento da análise entre 30 e 35°.

Como resultado de DRX, para as amostras de pasta de cimento de Lv *et al.* (2015) contendo Cr_2O_3 e hidratadas com água, os autores observaram picos de portlandita, C_3S e C_2S . Na idade de 1 dia de cura, o pico de C_3S da amostra de referência foi maior que os das amostras contendo o composto de cromo e o pico de portlandita se apresentou mais intenso nas amostras contendo Cr_2O_3 . Ainda, segundo os autores, é implícito que a incorporação de Cr produz um efeito de desenvolvimento de produtos hidratados, mas, na concentração de 3% de Cr_2O_3 , esse desenvolvimento diminui. Isso é explicado por eles devido às concentrações relativamente baixas de C_3S nessa amostra, resultante da decomposição de C_3S em C_2S e CaO induzido pela presença de Cr. Nessa amostra contendo 3% de Cr_2O_3 os autores notaram que houve a presença de um pico que não pode ser identificado na idade de 1 dia de cura, e outros dois picos na idade de 7 dias de cura, sendo um destes identificado como $\text{Ca}_2\text{Cr}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Os autores concluem que, na presença de 3% de Cr_2O_3 há retardo na hidratação, e que a justificativa para isso é a formação deste último composto de Cr. Durante as idades iniciais de hidratação de C_3S , a presença de Cr^{3+} forma esse sal de Cr pouco solúvel, devido a formação de um ambiente básico da reação entre Ca^{2+} , OH^- e Cr^{3+} , que, conseqüentemente, reduz a quantidade de íons de Ca e hidróxido. Os autores citam que a leitura foi realizada através de fonte de $\text{CuK}\alpha$, porém não especificam o passo utilizado para análise, apresentando gráfico com leitura entre 5 e 55°.

Nas amostras de argamassas contendo Cr_2O_3 produzidas por Sinyoung *et al.* (2011) que passaram pela análise via DRX foi encontrado Cr nas formas de $\text{Cr}^{4.6+}$, Cr^{5+} , os quais também foram encontrados nas amostras de clínquer, e Cr^{3+} e Cr^{6+} , os quais referem-se à novos compostos resultantes da interação do clínquer com a água. Os compostos encontrados nas argamassas com incorporação de Cr foram: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_5\text{Cr}_2\text{SiO}_{12}$, $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{CrO}_4$. O resultado da análise de DRX para as amostras de referência e as amostras contendo 1%, 2% e 5% de Cr_2O_3 é apresentado na Figura 4. Os estados de oxidação do Cr comumente encontrados são Cr^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} e Cr^{6+} , porém, o metal pode ocorrer entre os estados de oxidação -2 e +6 (DITTÃO, 2011), como, por exemplo, os estados de $\text{Cr}^{4.6+}$ e Cr^{5+} encontrados por Sinyoung *et al.* (2011). Estes autores citam que a leitura foi realizada através de fonte de $\text{CuK}\alpha$, porém não

especificam o passo utilizado para análise, apresentando gráfico de leitura entre 10 e 80°.

Figura 4 – Análise de DRX das argamassas de Sinyoung *et al.* (2011)



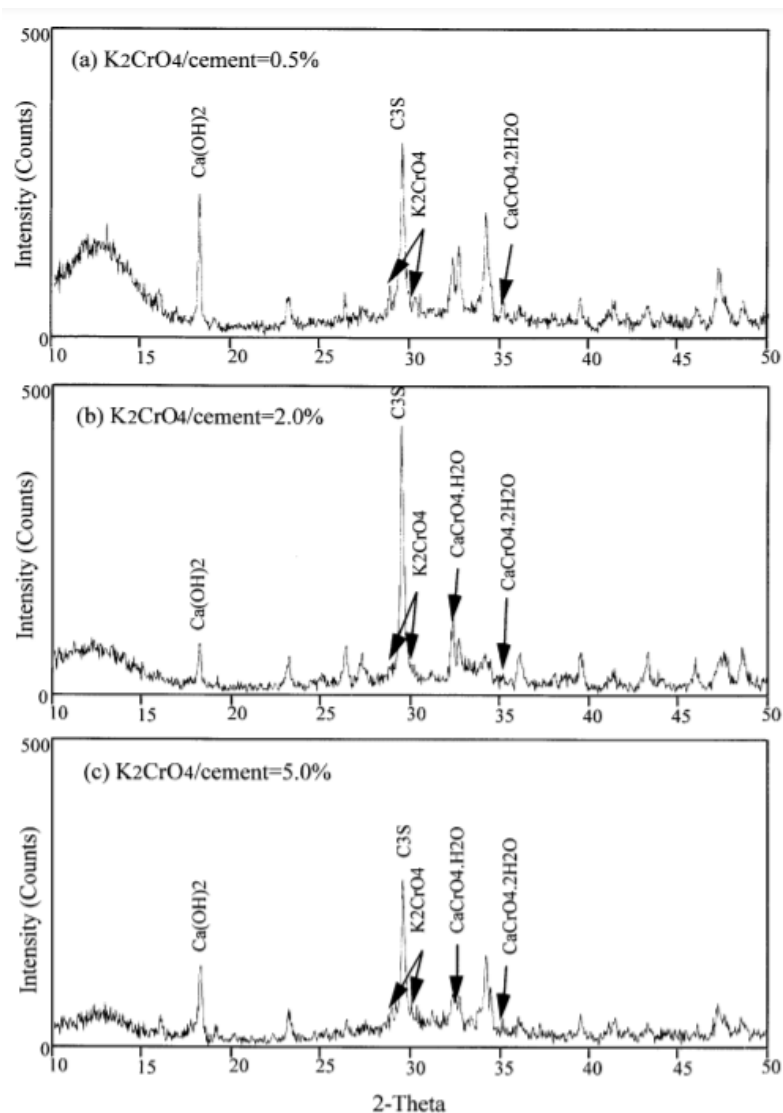
Fonte: Sinyoung *et al.* (2011)

Li *et al.* (2014), na avaliação das pastas de cimento via DRX, verificaram que a intensidade do pico de etringita na idade de 3 dias da amostra contendo Cr₂O₃ foi maior que o da amostra de referência, porém, aos 7 dias ocorre o contrário. Os autores utilizaram fonte de CuKα e realizaram as medições entre 5 e 60°, porém não informam o passo utilizado.

Em relação a análise de DRX de amostras com incorporação de K₂CrO₄, Wang e Vipulanandan (2000), pôde-se observar que o pico de portlandita diminuiu conforme o aumento de K₂CrO₄ incorporado, assim como os autores apontam a presença de CaCrO₄. Ou seja, segundo os autores, a intensidade do pico de portlandita diminuiu, pois parte de Ca²⁺ reagiu com CrO₄²⁻ e retardou o tempo de pega do cimento. Os autores não citam os parâmetros utilizados durante análise, porém, pode-se observar pelos gráficos que a mesma foi realizada de 10 a 50°. Os resultados para essas amostras encontram-se na Figura 5, onde pode notar-se que

o pico que é apontado como CaCrO_4 pode ser apenas ruído da análise e não o composto em si, devido à baixa intensidade.

Figura 5 – Análise de DRX do cimento hidratado com incorporação de K_2CrO_4 de Wang e Vipulanandan (2000)



Fonte: Wang e Vipulanandan (2000).

Ainda, Li *et al.* (2014) também comentam que a incorporação de K_2CrO_4 pode impedir as reações no sistema, pois pode ter relação com a reação entre Ca^{2+} e Cr^{6+} . Os autores utilizaram fonte de $\text{CuK}\alpha$ e realizaram as medições entre 5 e 60°, conforme citado anteriormente. Já Duran *et al.* (2016) verificaram que a adição de K_2CrO_4 resulta em pequena concentração de fases de monosulfaluminato no DRX, porém não especificam os parâmetros de análise nem apresentam o gráfico resultante.

A partir da análise de DRX das pastas de cimento de Shatat, Ali e Tantawy (2015) foi possível identificar algumas fases do material contendo K_2CrO_4 , como: $5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$, $3CaO \cdot SiO$, $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaCrO_4$ e K_2CrO_4 . Os autores também apontam que, com o K_2CrO_4 no material, ocorre a precipitação de $CaCrO_4$ e aumento da demanda por Ca^{2+} , que faz com que a hidratação seja acelerada. Como resultado, frações de cimento desidratado satisfazem essa demanda por Ca^{2+} e aceleram a hidratação de C_3S , aumentando a resistência à compressão. Os autores utilizaram fonte de $CuK\alpha$ e realizaram a leitura entre 20 e 60° mas não especificaram o passo utilizado.

Para DRX das pastas de cimento de Zhang, S. *et al.* (2020) contendo K_2CrO_4 , o resultado aponta diminuição da intensidade dos picos de portlandita nas amostras contendo Cr, assim como um pequeno aumento de C-S-H. Além disso, houve a formação de um novo composto de $CrO_4\text{-AFm}$, sendo o AFm um tipo de hidróxido de dupla camada, contendo uma estrutura cristalina em camadas. Esse novo composto possibilita a diminuição da concentração de Cr solúvel, reduzindo a lixiviação do metal. As amostras contendo pó de brita calcinado apresentaram menor concentração de Cr(VI) do que as demais nas análises de DRX de 3 e 180 dias. Isso é explicado pelos autores devido ao ambiente redutor proporcionado por essas amostras, que é favorável para a conversão de Cr(VI) em Cr(III). Essa conversão, segundo eles, contribui com a capacidade de E/S do resíduo no material, pois o Cr(III) é mais difícil de solubilizar do que o Cr(VI). As leituras foram realizadas entre 0 e 50° em um passo de 2, com tempo de 1 min entre cada passo.

A análise de DRX de Bakhsi, Sarrafi e Ramezani pour (2019) em argamassas com K_2CrO_4 mostrou que, devido às baixas concentrações de Cr no material produzido, as fases formadas contendo Cr não puderam ser detectadas e reconhecidas, apenas micro-picos atribuídos a $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$, o qual podem ser apenas ruídos do equipamento. Os autores explicam que esse composto pode ser consequência da reação entre Cr(VI) e íon de Ca, em ambientes com pH alto. Os autores também notaram que houve redução nos picos de portlandita, gesso, etringita e calcita com a redução da relação água/cimento e que a incorporação de K_2CrO_4 resultou em uma leve intensificação nos picos de etringita e um declínio no pico de portlandita. Ainda, os autores apontam que nas amostras contendo o Cr, a diminuição da relação água/cimento leva a formação de fases que aumentam a

lixiviação do metal. Os autores realizaram a leitura entre 4 e 80° e não especificam demais parâmetros de análise.

O Quadro 3 e o Quadro 4 apresentam o resumo dos resultados encontrados pelos autores para a análise de DRX.

Quadro 3 – Resumo dos resultados de DRX da revisão sistemática da literatura para incorporação de Cr₂O₃

Composto de Cromo Incorporado	Idades de Cura Analisadas	% incorporada e analisada	Compostos Encontrados no DRX	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
Cr ₂ O ₃	1, 7 e 28 dias	2,5 e 5	Portlandita C-S-H	→ Foram encontrados outros picos de baixa intensidade que não puderam ser identificados nas amostras contendo 2,5% e 5% de Cr ₂ O ₃	Stephan <i>et al.</i> (1999a)
	1, 7 e 28 dias	0,02, 0,1, 0,5, 1, 2,5 e 5	C ₃ AH ₆ C ₂ AH ₈ C ₄ AH ₁₃ Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ CrO ₄	→ Produtos da hidratação não foram afetados com a incorporação de até 0,5% de Cr ₂ O ₃ em C ₃ A → Não foi detectado C ₃ AH ₆ nas amostras contendo 5% de Cr ₂ O ₃ em C ₃ A nem nas amostras de C ₄ AF e os demais produtos dessas amostras não puderam ser identificados, mas eram diferentes das demais	Stephan <i>et al.</i> (1999b)
	3 horas e 7 dias	1 e 3	Portlandita C-S-H	-	Hekal, Hashem e Amin (2010)
	14, 28 e 60 dias	0,5, 0,7, 1 e 5	β-C ₂ S γ-C ₂ S Portlandita Cr ₂ O ₃	→ Para a amostra com 0,7% de Cr ₂ O ₃ houve aumento rápido da concentração de portlandita aos 14 dias e diminuição de β-C ₂ S aos 28 dias → Nas amostras com 1% e 5% de Cr ₂ O ₃ esse aumento também ocorreu, mas foi mais lento	Parkash <i>et al.</i> (2010)
	1 e 7 dias	0,1, 0,5, 1 e 3	Portlandita C ₃ S C ₂ S Ca ₂ Cr(OH) ₇ .3H ₂ O	→ Concentração de C ₃ S diminui enquanto portlandita aumenta para amostras contendo menos de 3% de Cr ₂ O ₃ → Na amostra contendo 3% de Cr ₂ O ₃ não é detectada portlandita e aos 7 dias é encontrado o composto de Cr	Lv <i>et al.</i> (2015)
	28 dias	1, 2 e 5	Portlandita C ₃ S C ₂ S CaAl ₂ Si ₂ O ₈ .4H ₂ O Ca ₅ Cr ₃ O ₁₂ Ca ₅ Cr ₂ SiO ₁₂ Ca ₅ (CrO ₄) ₃ OH CaCrO ₄ .2H ₂ O Al ₂ (OH) ₄ CrO ₄	→ Formas como Ca ₆ Al ₄ Cr ₂ O ₁₅ de Cr(III) e CaCr ₂ O ₇ não foram detectadas no DRX provavelmente pela sua concentração no material ser menor que o limite de detecção da técnica	Sinyoung <i>et al.</i> (2011)
	3 e 7 dias	1	CaSO ₄ .2H ₂ O Etringita	→ A intensidade dos picos de etringita aumenta com o passar do tempo de hidratação	Li <i>et al.</i> (2014)

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Quadro 4 – Resumo dos resultados de DRX da revisão sistemática da literatura para incorporação de K_2CrO_4

Composto de Cromo Incorporado	Idades de Cura Analisadas	% incorporada e analisada	Compostos Encontrados no DRX	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
K_2CrO_4	3 e 7 dias	0,87	CaSO ₄ Etringita	→ Pico de etringita aumenta gradualmente com o atraso da hidratação.	Li <i>et al.</i> (2014)
	30 min	1	Monosulfaluminato	-	Duran <i>et al.</i> (2016)
	28 dias	0,5, 2 e 5	Portlandita C ₃ S K ₂ CrO ₄ CaCrO ₄ .2H ₂ O	→ Pico de portlandita diminui conforme aumenta a concentração de K ₂ CrO ₄ nas amostras	Wang e Wipulanandan (2000)
	24 horas	5	Portlandita C-S-H C ₂ S C ₃ S CaCrO ₄ K ₂ CrO ₄	→ A imobilização do Cr(VI) resulta na detecção de CaCrO ₄ e K ₂ CrO ₄	Shatat, Ali e Tantawy (2015)
	3 e 180 dias	5	Portlandita Etringita C-S-H CrO ₄ -AFm	→ A presença de K ₂ CrO ₄ modifica os padrões de DRX em relação à referência	Zhang, S. <i>et al.</i> (2020)
	28 dias	0,4 e 0,6	Portlandita Etringita SiO ₂ Na(AlSi ₃ O ₈) KAlSi ₃ O ₈ CaSiO ₅ CaCO ₃ CaSO ₄ .2H ₂ O CaCrO ₄ .2H ₂ O	→ A presença de K ₂ CrO ₄ aumenta os picos de portlandita na relação a/c 0,6 e diminui na relação a/c 0,4	Bakhsi, Sarrafi e Ramezaniyanpour (2019)

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Em relação aos resultados encontrados nas análises de DRX executadas pelos autores, nota-se que diversos autores relatam a presença de picos que não puderam ser identificados. Walker e Pavia (2011) afirmam que podem não ser detectados minerais cristalinos caso sua quantidade seja menor que 5% ou se eles estiverem sobrepostos por outros picos minerais. Isso pode explicar a não detecção de compostos de Cr no DRX, visto que as porcentagens de incorporação de Cr_2O_3 e K_2CrO_4 dos autores foram de, no máximo 5%. Pôde ser observado, a partir dos resultados dos autores, que a ocorrência de aumentos da intensidade dos picos de produtos hidratados indica a aceleração da hidratação da amostra, e, quando há diminuição da intensidade desses picos, ocorre o retardo da hidratação, com algumas exceções. Por fim, destaca-se que a maior parte dos autores não apresenta os parâmetros de leitura utilizados durante a análise, apenas a faixa de medição, a qual variou entre 0 e 80°. No entanto, os resultados encontrados pelos autores estavam localizados entre a faixa de 10 e 50° na sua maioria.

2.5.3 Calorimetria

No ensaio de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), Stephan *et al.* (1999a) citam que nas amostras de C_3S com concentração de Cr_2O_3 de 0,5% e 2,5% há uma aceleração na hidratação de C_3S , maior do que nas amostras contendo 1% e 5%. Na análise de DSC das pastas de cimento de Stephan *et al.* (1999b) o Cr reduziu a taxa máxima de calor liberado pela hidratação de C_3A , porém o comprimento do processo de hidratação foi igual ao da amostra de referência. Como exemplo, os autores mostram que na amostra contendo 0,5% de Cr_2O_3 essa taxa máxima ocorre 10 minutos depois da ocorrência da amostra de referência. Já para C_4AF , a incorporação de até 0,5% de Cr não afetou a liberação de calor do processo de hidratação, porém em concentrações maiores ocorreu retardo da hidratação. Os autores realizaram as análises a 25 °C durante 48 horas (STEPHAN *et al.*, 1999a) e durante 24 horas (STEPHAN *et al.*, 1999b).

Em análise de Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC) as amostras de referência e contendo 0,12% e 0,31% de Cr_2O_3 de Benarchid *et al.* (2005) foram analisadas durante 12 horas. Na primeira hora de análise, todas as amostras apresentaram comportamento similar, com um pico exotérmico inicial durante todo o tempo, então, houve uma redução na reação no período de 1 a 4 horas de análise,

definido como período de indução, seguido de um segundo pico exotérmico. A diferença ocorreu nas taxas de calor, pois, nas amostras contendo Cr, o calor inicial foi menor e o período de indução se mostrou mais longo e com menor liberação de calor. Esse fato, segundo os autores, é descrito como um comportamento típico de retardante para a química do cimento. Os autores ainda comentam que o período de indução mais longo faz com que os cristais em forma de agulha cubram mais a superfície das partículas de etringita, causando impedimento no transporte de Ca^{2+} e SO_4^{2-} e, conseqüentemente, atrasando a hidratação. O segundo pico exotérmico, por sua vez, apresentou taxas de calor maiores para as amostras contendo Cr_2O_3 , porém, com atraso em relação à amostra de referência. Os autores analisaram as amostras a 26 °C durante 24 horas.

Ainda em ITC Nazari e Riahi (2011) analisaram amostras de concreto contendo 0,5%, 1%, 1,5% e 2% de Cr_2O_3 e encontraram dois picos para todas as amostras, com ou sem a incorporação do composto de Cr. O primeiro pico refere-se ao período pós-indução, associado à precipitação de gel de C-S-H e portlandita, e o segundo à transformação da etringita em cálcio monosulfaluminato pela dissolução e reação com $\text{Al}(\text{OH})^4$. Os autores ainda comentam que com a incorporação de Cr_2O_3 os picos ocorreram em tempos menores, apresentando maiores taxas de liberação de calor. A análise foi realizada a 22 °C durante 70 horas.

Lv *et al.* (2015) realizaram a análise de calorimetria isotérmica de pastas de cimento contendo 1% de Cr_2O_3 e observaram que houve um aumento do calor de hidratação na presença do Cr, principalmente no período pós-indução. Os autores ainda citam que o comportamento da hidratação depende diretamente da concentração de imperfeições cristalinas das fases do material, sendo que o Cr promove distorções na estrutura de C_3S , justificando o resultado. Além disso, os autores verificaram que na amostra contendo Cr_2O_3 o período de indução foi mais longo, explicado pela hidratação acelerada da amostra no período pré-indução, a qual aumenta a quantidade de C-S-H e causa a formação de uma camada de cobertura na superfície das partículas. Essa camada dificulta a difusão de íons e diminui a hidratação, causando um período mais longo de indução. Os autores não citam a temperatura e tempo de análise.

Já Nocun-Wczelik (1997), em análise de DSC concluiu que o K_2CrO_4 aumenta a liberação do calor envolvido no processo de hidratação. A concentração de 6% de K_2CrO_4 acelera a hidratação do cimento no período após a indução e,

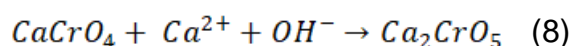
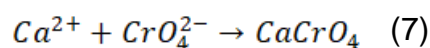
simultaneamente, os picos diminuem e se ampliam. O autor utilizou temperatura de 25 °C em uma leitura de 72 horas (3 dias) e os resultados encontrados para as amostras do autor encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise de calor envolvido de Nocun-Wczelik (1997)

% incorporação de K ₂ CrO ₄	Calor envolvido (kJ/kg)	
	24 horas (1 dia)	72 horas (3 dias)
0	223	322
0,5	222	364
1	254	398
3	260	381
6	289	360

Fonte: Elaborado pela autora, baseado em Nocun-Wczelik (1997).

Como resultado da análise de calorimetria isotérmica das pastas de cimento, Zhang, S. *et al.* (2020) observaram que a presença de 5% do K₂CrO₄ na pasta de cimento modificou o processo de hidratação, devido às reações entre Ca e Cr, conforme Equações 7 e 8 mostradas a seguir, as quais apresentam a reação entre Ca²⁺ e CrO₄²⁻ e CaCrO₄, Ca²⁺ e OH⁻, respectivamente. O calor emitido pelas reações aumentou em até 31,2% nas amostras contendo Cr e os picos do processo de hidratação ocorreram mais tarde. Os autores realizaram a leitura a 20 °C durante 72 horas.



O Quadro 5 apresenta o resumo das informações relatadas pelos autores acerca dos resultados dos materiais através de técnicas de calorimetria.

Quadro 5 – Resumo dos resultados de calorimetria da revisão sistemática da literatura

Composto de Cromo Incorporado	Tempo de Análise	Calor liberado / Taxa de calor liberada	Tempo	% incorporada e analisada	Referência do Pico	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
Cr ₂ O ₃	0 a 24 horas	10,5 J/gh	3 horas	2,5	II	→ Aceleração da hidratação de C ₃ S nas amostras contendo de 0,5% a 2,5% → Resultado referente a amostra contendo 2,5% de Cr ₂ O ₃ em C ₃ S	Stephan <i>et al.</i> (1999a)
	0 a 1 hora	400 J/gh	0,15 hora	2,5	I	→ Redução da taxa de liberação de calor, porém a extensão do processo de hidratação até a ocorrência do maior pico de liberação de calor é igual a referência para a amostra com 2,5% de Cr ₂ O ₃ → Retardo na hidratação de C ₃ A na amostra contendo 0,5% de Cr ₂ O ₃ , porém a taxa máxima de liberação de calor é similar a referência → Resultado referente a amostra contendo 2,5% de Cr ₂ O ₃ em C ₃ A	Stephan <i>et al.</i> (1999b)
	0 a 30 horas	4 J/gh	15 horas	2,5	II	→ Hidratação de C ₄ AF na amostra contendo 0,5% de Cr ₂ O ₃ é igual a referência → Resultado referente a amostra contendo 2,5% de Cr ₂ O ₃ em C ₄ AF	Stephan <i>et al.</i> (1999b)
	0 a 12 horas	Média de taxa de 20,2 mW/g	0,16 horas	0,12 e 0,31	I	→ Hidratação inicial diminui com a presença de Cr ₂ O ₃ , porém é similar a referência → Pico exotérmico de maior magnitude nas amostras contendo Cr ₂ O ₃	Benarchid <i>et al.</i> (2005)
		Média de taxa de 82,5 mW/g	15,4 horas	0,12 e 0,31	II	→ Resultado médio referente as amostras contendo 0,12% e 0,31% de Cr ₂ O ₃ em C ₃ S	
	0 a 70 horas	Média de 276,25 J/g e taxa de 2,3 mW/g	14 horas	0,5, 1, 1,5 e 2	II	→ Resultados semelhantes à referência, com um pequeno atraso na hidratação	Nazari e Riahi (2011)
0 a 50 horas	1,5 mW/g	14 horas	1	II	→ Aumento do calor de hidratação na presença de Cr ₂ O ₃	Lv <i>et al.</i> (2015)	
K ₂ CrO ₄	0 a 25 horas	Média de 200 J/g	Entre 7 e 12 horas	0,5, 1, 3 e 6	II	→ Aceleração do processo de hidratação, sem mudanças significativas nos mecanismos de hidratação	Nocun-Wczelik (1997)
	0 a 75 horas	Média de 180 J/g e de taxa de 1,5 mW/g	Entre 22 e 35 horas	5	II	→ Retardo da hidratação na presença de K ₂ CrO ₄ , porém com picos exotérmicos maiores	Zhang, S. <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A partir dos resultados dos autores, pôde-se perceber que a maioria cita que há retardo no processo de hidratação das amostras contendo Cr, porém, alguns mecanismos desse processo são similares às amostras de referência, como: extensão da hidratação até o maior pico de liberação de calor e taxa máxima de liberação de calor. Já outros autores apresentam diferenças, como picos exotérmicos maiores, ou relatam aceleração na hidratação. Ou seja, não há uma conclusão unânime entre os estudos, não sendo possível observar uma tendência de comportamento. Os autores utilizaram temperaturas entre 20 e 26 °C para a execução da análise, durante um período entre 24 e 72 horas (1 dia e 3 dias).

2.5.4 Microscopia

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Dispersão de Energia (EDS), Stephan *et al.* (1999a) observaram a composição de portlandita e do C-S-H, onde os autores puderam verificar que o Cr se fixou principalmente no C-S-H. Ainda, nas amostras com Cr₂O₃, a área da portlandita e do C-S-H estavam menos extensas, em comparação à referência. Os mesmos autores, em outro estudo, analisaram os resultados de MEV/EDS para C₃A e C₄AF. Para C₃A os autores verificaram que os efeitos do Cr foram visíveis, a partir do aparecimento de pequenas formas planas e um produto octaedro que não estavam presentes na amostra de referência. Com a combinação da técnica de EDS, os autores verificaram que o Cr estava acumulado nessas pequenas formas planas. Ainda, a amostra com 0,5% de Cr₂O₃ não apresentou diferenças em relação à referência. O resultado de MEV/EDS para C₄AF mostrou que as amostras com Cr continham uma forma cristalina pobre, baseada em fases octaedras com falhas, pequenas formas planas e uma terceira fase, composta dos fragmentos das duas primeiras (STEPHAN *et al.*, 1999b).

Os resultados da análise de MEV realizado por Parkash *et al.* (2010), em relação ao Cr₂O₃ em pastas de cimento estão apresentados na Tabela 4, onde nota-se que a incorporação do composto de Cr diminuiu o tamanho do cristal de C₂S. Metha e Monteiro (2014) explicam que com o progresso da hidratação, partículas de cimento anidro se tornam menores devido à dissolução. Em idades mais avançadas, por falta de espaço disponível, essas partículas de cimento anidro formam um

produto de hidratação muito denso, cuja morfologia se assemelha à da partícula de clínquer original.

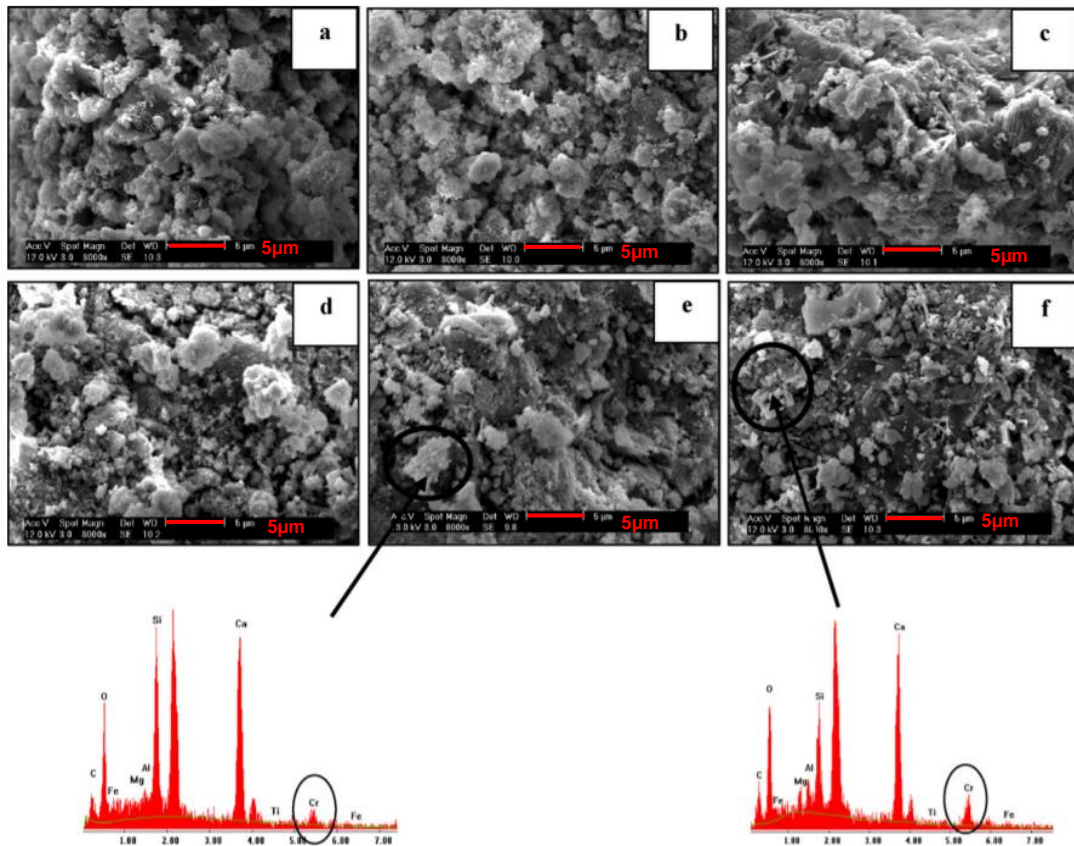
Ainda, nessa análise, Parkash *et al.* (2010) também apresentaram resultados que mostraram que nas idades iniciais, entre 4 horas e 1 dia, a hidratação foi considerada insignificante em todas as concentrações. Já na idade de 3 dias, pôde-se notar o progresso do processo de hidratação em todas as amostras, exceto na amostra com 5% de Cr_2O_3 . Em 7 dias, foi observado o preenchimento dos poros com água e as partículas sendo ligadas pelos produtos da hidratação, novamente, exceto na amostra de 5%. Aos 28 dias, verificou-se o desenvolvimento do C-S-H com portlandita nas amostras com até 1% de Cr_2O_3 , já na amostra com 5% a hidratação se apresentou apenas um pouco melhor do que o encontrado para 7 dias. Nas idades de 90 e 180 dias, na amostra com 0,5% de Cr_2O_3 as fibras de C-S-H ficaram mais densas, nas amostras de 0,7 e 1% de Cr_2O_3 os vazios foram reduzidos e uma estrutura de ligações em forma de rede foi observada, e, por último, na amostra com 5% de Cr_2O_3 foi verificada uma capacidade hidráulica pobre, assim como a estrutura de C-S-H. A Tabela 4 apresenta um resumo dos resultados citados pelos autores.

Tabela 4 – Resultado de MEV nas amostras de Parkash *et al.* (2010).

% de Cr_2O_3	Tamanho médio dos cristais de C_2S (μm)	Observações
0	14	-
0,5	8	Formas mais alongadas e distorcidas
0,7	10	Maioria redondos
1	8	-
5	8	-

Fonte: Elaborado pela autora, baseado em Parkash *et al.* (2010).

Em relação a MEV de argamassas contendo Cr_2O_3 , Sinyoung *et al.* (2011) encontraram como resultado a redução na quantidade de gel C-S-H amorfo nas amostras, o que confirma os resultados encontrados pela análise de DTA dos mesmos autores. Ou seja, eles concluem que a formação dos produtos de hidratação diminui com o aumento da concentração de Cr_2O_3 presente no material. As imagens resultantes dessa análise encontram-se na Figura 6, onde a “a” refere-se à amostra de referência, “b” à amostra com 0,1% de Cr_2O_3 , “c” à amostra com 0,5% de Cr_2O_3 , “d” à amostra com 1% de Cr_2O_3 , “e” à amostra com 2% de Cr_2O_3 e “f” à amostra com 5% de Cr_2O_3 (SINYOUNG *et al.*, 2011).

Figura 6 – Análise de MEV aos 28 dias de Sinyoung *et al.* (2011)

Fonte: Sinyoung *et al.* (2011).

Shatat, Ali e Tantawy (2015) na avaliação das pastas de cimento com 5% de K_2CrO_4 por MEV, observaram a presença de $CaCrO_4$ resultante da reação de portlandita com o K_2CrO_4 , além de uma microestrutura densa de C-S-H cristalizado e de partículas com aparência irregular e com a presença de poros.

Em relação à análise de MEV/EDS das argamassas de Bakhsi, Sarrafi e Ramezaniapur (2019), os autores verificaram que nas amostras de referência, o aumento da relação a/c leva ao aumento no aparecimento de vazios e pequenas rachaduras, devido às mudanças na formação de poros ou evaporação de água, além do encolhimento em excesso ocasionado pela perda de água no cimento. Já nas amostras contendo 5% de K_2CrO_4 os autores perceberam que o aumento da relação a/c leva à redução da concentração de vazios e de pequenas rachaduras. Segundo o estudo, isso ocorre devido ao melhoramento da estrutura com a adição de Cr em relações a/c maiores, que pode ser atribuída pela expansão causada pelos componentes de Cr, similar ao comportamento de sulfatos. Essa expansão faz com que a concentração de vazios diminua e as rachaduras se encolham. Por outro lado,

nas amostras contendo K_2CrO_4 , mas com relação a/c menor, essa expansão pode causar uma tensão interna, a qual leva ao aumento do número de pequenas rachaduras, devido à redução de espaço para expansão.

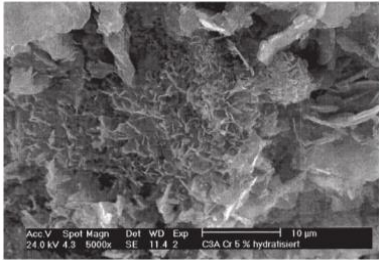
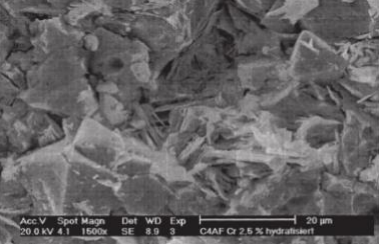
Na análise de MEV/EDS Zhang, S. *et al.* (2020), de pastas de cimento contendo 5% de K_2CrO_4 , os autores citam que, a partir do mapeamento dos elementos, há a indicação de que o Cr foi encapsulado fisicamente nos produtos de hidratação, como também reagiu com os mesmos. Os cristais dominantes foram dos elementos Al, Ca e Cr, identificados e citados anteriormente na análise de DRX como CrO_4 -AFm.

Na análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MET/EDS) das pastas de cimento de Li *et al.* (2014), encontrou-se na amostra contendo 1% de Cr_2O_3 cristais de etringita na forma de varas e agulhas, enquanto na amostra com 0,87% de K_2CrO_3 o gesso foi identificado. Notou-se que houve aumento de Cr proporcional ao aumento de Ca, o que demonstra que ocorreu a ligação de $CaCrO_4$ nos produtos de hidratação.

Sendo assim, o Quadro 6 apresenta os principais resultados encontrados pelos autores citados em relação às análises de microscopia.

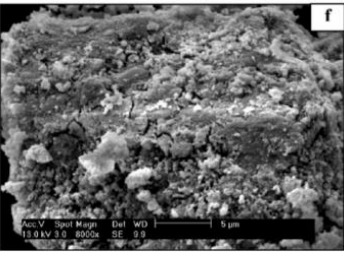
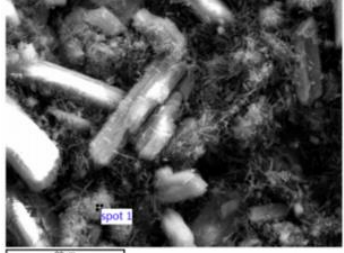
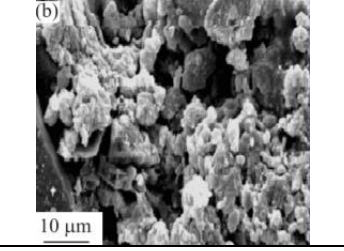
Quadro 6 – Resumo dos resultados de microscopia da revisão sistemática da literatura

(Continua)

Composto de Cromo Incorporado	Análise de microscopia realizada	% incorporada e analisada	Idade da Amostra para Análise	Exemplo de Imagem Obtida	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
Cr₂O₃	MEV/EDS	Autores não especificam qual(is) amostras passaram por esta análise, porém elaboraram amostras contendo 0,02, 0,1, 0,5, 2,5 e 5	Não especificada	Não foram apresentadas as imagens	<ul style="list-style-type: none"> → Composição das amostras contendo Cr₂O₃ é homogênea → Cr fixou-se principalmente no C-S-H → Concentração de Cr ficou abaixo do limite de detecção no EDS 	Stephan <i>et al.</i> (1999a)
	MEV/EDS		Não especificada		<ul style="list-style-type: none"> → Imagem referente à amostra contendo 5% de Cr₂O₃ → A presença de 5% Cr₂O₃ em C₃A alteram a estrutura do material, com o aparecimento de pequenas formas planas onde o Cr ficou acumulado → A presença de 0,5% Cr₂O₃ em C₃A não causou alterações em comparação a referência 	Stephan <i>et al.</i> (1999b)
	MEV/EDS		Não especificada		<ul style="list-style-type: none"> → Imagem referente à amostra contendo 2,5% de Cr₂O₃ → A presença de Cr₂O₃ em C₄AF traz uma estrutura pobre ao material, e o Cr ficou acumulado nas pequenas formas planas e nos locais onde houve maior concentração de Fe 	Stephan <i>et al.</i> (1999b)
	MEV	0,5, 0,7, 1 e 5	3, 7 e 180 dias	Imagens com baixa qualidade	<ul style="list-style-type: none"> → A presença de Cr₂O₃ diminuiu o tamanho do cristal de C₂S → Amostra contendo 5% de Cr₂O₃ apresentou hidratação insignificante aos 3 dias de idade e maior retardo na hidratação nas demais idades → Desenvolvimento de C-S-H e portlandita nas amostras contendo até 1% de Cr₂O₃ aos 28 dias 	Parkash <i>et al.</i> (2010)

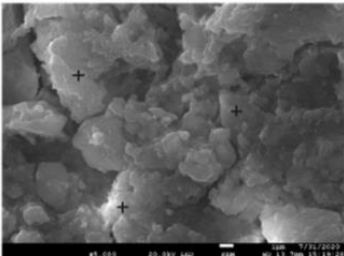
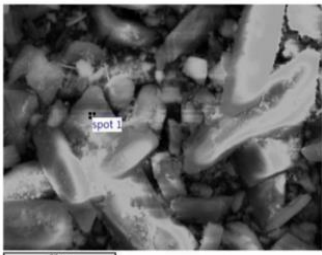
Quadro 6 – Resumo dos resultados de microscopia da revisão sistemática da literatura

(Continua)

Composto de Cromo Incorporado	Análise de microscopia realizada	% incorporada e analisada	Idade da Amostra para Análise	Exemplo de Imagem Obtida	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
Cr ₂ O ₃	MEV	0,1, 0,5, 1, 2 e 5	7 e 28 dias		<ul style="list-style-type: none"> → Imagem referente à amostra contendo 5% de Cr₂O₃ → Diminuição da concentração de gel C-S-H amorfo nas amostras contendo Cr₂O₃ → Retardo no processo de hidratação com a presença de Cr₂O₃ 	Sinyoung <i>et al.</i> (2011)
	MET/EDS	1	7 dias		<ul style="list-style-type: none"> → Imagem referente à amostra contendo 1% de Cr₂O₃ → Presença de cristais de etringita na forma de varas e agulhas → Formação de CaCrO₄ nos produtos de hidratação 	Li <i>et al.</i> (2014)
K ₂ CrO ₄	MEV	5	1 dia		<ul style="list-style-type: none"> → Imagem referente à amostra contendo 5% de K₂CrO₄ → Aceleração da hidratação com a presença de K₂CrO₄ → Presença de CaCrO₄ → Presença de microestrutura densa de C-S-H, partículas de aparência irregular e presença de poros 	Shatat, Ali e Tantawy (2015)
	MEV/EDS	5	Não especificada	Imagens não representativas	<ul style="list-style-type: none"> → O aumento da relação a/c com a presença de K₂CrO₄ levou a redução de vazios e pequenas rachaduras das argamassas (contrário do que ocorreu com a referência) 	Bakhsi, Sarrafi e Ramezaniyanpour (2019)

Quadro 6 – Resumo dos resultados de microscopia da revisão sistemática da literatura

(Conclusão)

Composto de Cromo Incorporado	Análise de microscopia realizada	% incorporada e analisada	Idade da Amostra para Análise	Exemplo de Imagem Obtida	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
K ₂ CrO ₄	MEV/EDS	5	180 dias		<ul style="list-style-type: none"> → Imagem referente à amostra contendo 5% de K₂CrO₄ → Oxigênio (O), Si, Al, Mg, Ca e Cr coexistem no material → Cr foi encapsulado fisicamente nos produtos de hidratação 	Zhang, S. <i>et al.</i> (2020)
	MET/EDS	0,87	7 dias		<ul style="list-style-type: none"> → Imagem referente à amostra contendo 0,87% de K₂CrO₄ → Identificada a presença do gesso 	Li <i>et al.</i> (2014)

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Com a análise do Quadro 6, nota-se que alguns autores, como Stephan *et al.* (1999a) e Zhang *et al.* (2020), concluem que o Cr é encapsulado fisicamente nos produtos da hidratação, como no C-S-H. Outro estudo de Stephan *et al.* (1999b) cita que o Cr se acumulou em pequenas formas planas, não identificadas. Por outro lado, alguns estudos, como Parkash *et al.* (2010) e Bakhsi, Sarrafi e Ramezaniapour (2019) não puderam observar a morfologia do Cr na análise de microscopia.

2.5.5 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Na análise de DTA das amostras contendo 0,12% e 0,31% de Cr_2O_3 , Benarchid *et al.* (2005) encontraram um pico endotérmico em 135 °C, correspondente à desidratação da etringita, outro pico endotérmico em 246 °C, correspondente à desidratação de AH_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), e picos endotérmicos em 220 e 290 °C de decomposição de monossulfato de cálcio. Nas amostras contendo Cr_2O_3 , a taxa de transformação de etringita em monossulfato é menor, fator decisivo para o aumento da resistência à compressão dos materiais, segundo os autores. As amostras foram aquecidas em uma taxa de 2 °C/min até alcançar 1.800 °C.

No resultado de DTA das argamassas de Sinyoung *et al.* (2011) contendo Cr_2O_3 foi avaliado o comportamento da portlandita, sendo a porcentagem encontrada para cada amostra é apresentada na Tabela 5, onde percebe-se que ocorre redução desse produto da hidratação com a maior incorporação de Cr. Os autores realizaram a análise com aquecimento até 600 °C em uma taxa de 5 °C/min e os resultados foram calibrados através de análise de diversas quantidades de portlandita com óxido de alumínio (Al_2O_3), obtendo-se uma relação linear entre a área dos picos de DTA com o percentual de portlandita das misturas testadas.

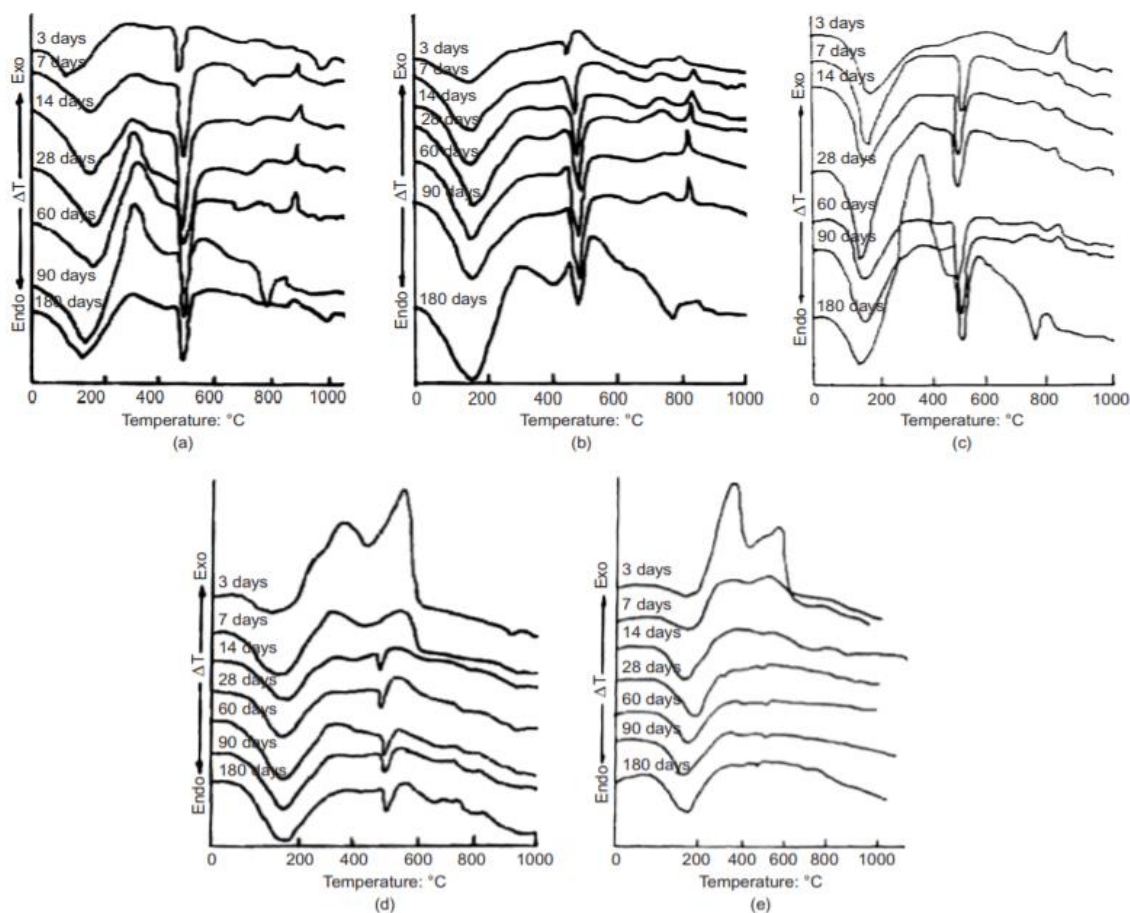
Tabela 5 – Relação de portlandita com incorporação de cromo no estudo de Sinyoung *et al.* (2011)

% de Cr incorporado	% de portlandita	
	7 dias de cura	28 dias de cura
0	4,63	18,86
0,1	4,72	18,64
0,5	4,03	17,69
1,0	3,57	15,78
2,0	2,41	14,13
5,0	0,96	10,06

Fonte: Elaborado pela autora, adaptado de Sinyoung *et al.* (2011).

Na análise de TG de Parkash *et al.* (2010) foi avaliada a perda de massa que indica a relação percentual da água combinada com a extensão da hidratação, nas diferentes idades de cura de pastas de cimento contendo Cr_2O_3 . A temperatura de análise foi de até 1050 °C com taxa de 10 °C/min. Com os resultados encontrados pelos autores, ficou evidente que a perda de massa aumentou com o aumento da idade de cura, fato já esperado visto que a taxa de hidratação também aumenta com o passar do tempo. Para o resultado de DTA, os autores observaram que há três fortes picos para as amostras contendo até 1% do composto de Cr, em todas as idades e em temperaturas semelhantes, descritos a seguir. Para a amostra com 5% de Cr_2O_3 , os picos descritos nos itens 1 e 2 foram observados até a idade de 90 dias, e o pico referente ao item 3 apareceu somente na idade de 180 dias, o que demonstra que houve menor hidratação. As curvas encontradas na análise de DTA são apresentadas na Figura 7, onde “a” corresponde à amostra de referência, “b” à amostra com 0,5% de Cr_2O_3 , “c” à amostra com 0,7% de Cr_2O_3 , “d” à amostra com 1% de Cr_2O_3 e “e” à amostra com 5% de Cr_2O_3 .

1. Pico entre 100 – 340 °C: correspondente à desidratação e decomposição do gel de C-S-H;
2. Pico entre 450 – 580 °C: correspondente à decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H;
3. Pico entre 670 – 780 °C: correspondente à decomposição de alta temperatura do C-S-H.

Figura 7 – Análise de DTA de Parkash *et al.* (2010)

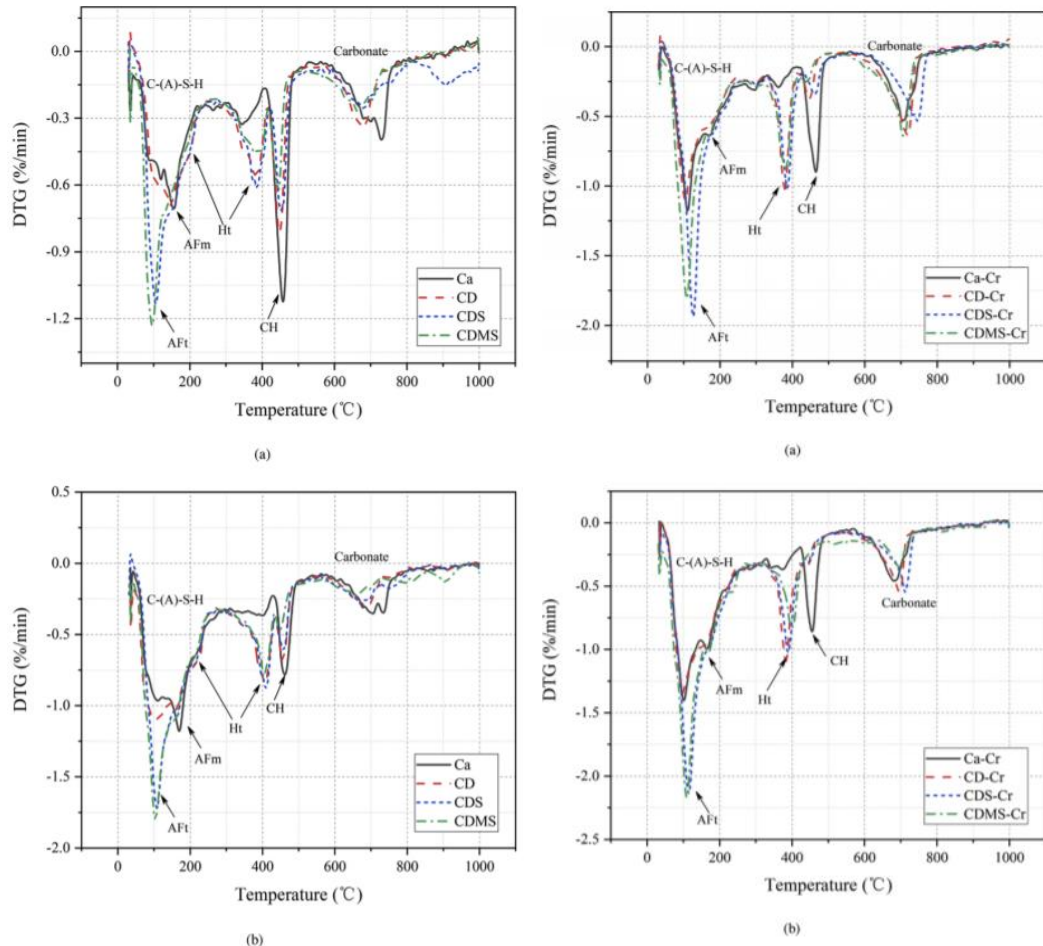
Fonte: Parkash *et al.* (2010).

Já para Nazari e Riahi (2011), na avaliação de perda de massa via TG de concretos contendo Cr_2O_3 , os autores observaram que aos 90 dias de idade de cura, a perda de massa é maior nas amostras contendo quantidades mais elevadas de Cr_2O_3 , que pode ser explicada pela formação mais rápida de produtos de hidratação. Os autores utilizaram temperaturas entre 110 e 650 °C com taxa de 4 °C/min.

Em relação à análise de Termogravimetria Derivada (DTG) de Zhang, S. *et al.* (2020) sobre as pastas de cimento contendo K_2CrO_4 , realizada em temperatura até 1000 °C em uma taxa de 15 °C/min, o principal resultado encontrado foi na análise de 3 dias. Assim, os autores observaram que a perda de massa entre picos de 50 e 200 °C aumentou significativamente nas amostras contendo K_2CrO_4 , resultado atribuído ao aumento de pH devido à reação entre K^+ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o qual acelerou as reações de formação de produtos de hidratação. Além disso, os autores notaram o aumento do tempo de cura inicial e final na presença de K_2CrO_4 . Os resultados

dessa análise encontram-se na Figura 8, onde “a” corresponde à idade de 3 dias e “b” à idade de 180 dias.

Figura 8 – Análise de DTG de Zhang, S. *et al.* (2020)



Fonte: Zhang, S. *et al.* (2020).

Por fim, Duran *et al.* (2016), na análise de TG, verificaram que a perda de massa das pastas de cimento contendo K_2CrO_4 no primeiro estágio de desidratação foi de 5,52% em comparação a 5,32% da amostra de referência. Para a análise de DTG os autores encontraram dois picos à 150 °C e um pico à 270 °C de fases de monossulfatos, além de picos entre 440 °C e 700 °C similares à amostra de referência sobre a presença de C_3AH_6 e carbonatos. Os autores aqueceram as amostras até 1000 °C em uma taxa de 10 °C/min.

O Quadro 7 apresenta o resumo dos resultados encontrados pelos autores nas análises de DTA, enquanto o Quadro 8 apresenta os resultados de DTG e o Quadro 9 apresenta os resultados de TG.

Quadro 7 – Resumo dos resultados de DTA da revisão sistemática da literatura com ênfase no Cr_2O_3

Composto de Cromo Incorporado	Idade da Amostra para Análise	% Incorporada e Analisada	Temperatura de Ocorrência do Pico (°C)	Significado do Pico	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
Cr_2O_3	1 dia	0,12 e 0,31	135	Pico endotérmico da desidratação da etringita	→ Taxa de transformação da etringita em monossulfato é menor nas amostras contendo Cr_2O_3 → Maior concentração de etringita nas amostras contendo Cr_2O_3	Benarchid et al. (2005)
			246	Efeito endotérmico da desidratação de AH_3		
			220 e 290	Decomposição do monossulfato de cálcio		
	7 e 28 dias	0,1, 0,5, 1, 2 e 5	Entre 430 e 460	Formação da portlandita	→ Menor concentração de portlandita nas amostras contendo Cr_2O_3	Sinyoung et al. (2011)
	3, 7, 14, 28, 60, 90 e 180 dias	0,5, 0,7, 1 e 5	Entre 110 e 340	Desidratação e decomposição do gel de C-S-H	→ Foram encontrados apenas os picos entre 110-340 e entre 450-580 na amostra contendo 5% de Cr_2O_3 aos 90 dias de idade → Foi encontrado o pico entre 640-780 °C na amostra contendo 5% de Cr_2O_3 aos 180 dias de idade → Retardo da hidratação na amostra contendo 5% de Cr_2O_3	Parkash et al. (2010)
			Entre 450 e 580	Decomposição da portlandita e C-S-H		
			Entre 640 e 780	Decomposição de C-S-H a alta temperatura		
Entre 810 e 900			Desidratação de C-S-H e cristalização de volastonita			

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Quadro 8 – Resumo dos resultados de DTG da revisão sistemática da literatura com ênfase em K_2CrO_4

Composto de Cromo Incorporado	Idade da Amostra para Análise	% Incorporada e Analisada	Temperatura de Ocorrência do Pico (°C)	Significado do Pico	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
K_2CrO_4	3 e 180 dias	5	Entre 50 e 200	Evaporação da água em C-S-H	→ O primeiro pico é mais acentuado nas amostras contendo K_2CrO_4 → O segundo pico foi menor nas amostras contendo K_2CrO_4	Zhang, S. <i>et al.</i> (2020)
			Entre 150 e 270	Desidratação da etringita		
			Entre 400 e 500	Decomposição da portlandita		
	2 horas	1	150 e 270	Desidratação da etringita	→ Aceleração da hidratação na presença de K_2CrO_4	Duran <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Quadro 9 – Resumo dos resultados de TG da revisão sistemática da literatura

Composto de Cromo Incorporado	Idade da Amostra para Análise	% Incorporada e Analisada	Perda de Massa (%)	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
Cr_2O_3	3 dias	0,5, 0,7, 1 e 5	Entre 6,1 e 10,85	→ No geral, as amostras contendo Cr_2O_3 apresentaram maior perda de massa do que a referência → A amostra contendo 0,7% de Cr_2O_3 apresentou os maiores valores de perda de massa em todas as idades	Parkash <i>et al.</i> (2010)
	7 dias		Entre 7,72 e 16,68		
	14 dias		Entre 8,49 e 15,96		
	28 dias		Entre 12,24 e 20,57		
	60 dias		Entre 9,45 e 15,7		
	90 dias		Entre 13,21 e 17,54		
	180 dias		Entre 12,3 e 21,01		
	90 dias	0,5, 1, 1,5 e 2	Entre 12,2 e 13	→ A perda de massa é maior com a presença de Cr_2O_3	Nazari e Riahi (2011)
K_2CrO_4	2 horas	1	5,52	→ A perda de massa é maior com a presença de K_2CrO_4	Duran <i>et al.</i> (2016)

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Em relação ao resultado de perda de massa, alguns autores, como Nazari e Riahi (2011) e Zhang, S. *et al.* (2020), apontam que a presença dos compostos de Cr fez com que essa porcentagem fosse maior que da amostra de referência, o que pode indicar aceleração da hidratação das amostras pela formação mais rápida de produtos hidratados. Já em relação à DTA, também pôde-se notar algumas reações semelhantes entre os autores, como a decomposição da portlandita entre 400 e 500 °C, aproximadamente, e a desidratação da etringita, em temperaturas menores, próximas dos 150 °C, resultados já esperados na avaliação do cimento Portland.

2.5.6 Resistência à Compressão

A análise de resistência à compressão das amostras com incorporação de K_2CrO_4 de Wang e Vipulanandan (2000) apresentou resultados de redução dessa propriedade em até 44% com a incorporação de K_2CrO_4 , porém, em todas as amostras encontrou-se resultados acima do limite da U.S. EPA para tratamento de resíduos a partir da E/S, que é de 0,3 MPa.

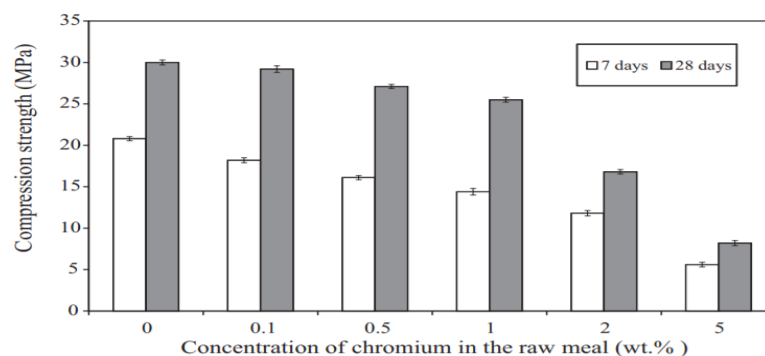
Nos resultados de resistência à compressão de Shatat, Ali e Tantawy (2015) nas pastas de cimento desenvolvidas, foi observado que as amostras contendo K_2CrO_4 apresentaram resistência menor nas primeiras 8 horas de hidratação, próximas de 21 MPa, sendo o desenvolvimento dessa propriedade melhorado em idades maiores de 24 horas, chegando próxima dos 45 MPa. Segundo os autores, os resultados encontrados indicam que a incorporação de K_2CrO_4 afeta a formação dos poros do material e reduz a resistência à compressão.

A resistência à compressão das amostras de pastas de cimento de Zhang *et al.* (2020), contendo K_2CrO_4 , de 3 dias de cura apresentou resultados superiores naquelas contendo Cr. Os autores citam que, apesar da presença do K_2CrO_4 retardar a hidratação, uma reação maior foi notada em torno da idade de 30 horas, conforme análise de calorimetria isotérmica. Isso pode contribuir com a formação de maior quantidade de gel de hidratação. Porém, aos 180 dias, notou-se um declínio nos resultados de resistência à compressão dessas amostras.

Ainda, Sinyoung *et al.* (2011) observaram que a amostra de argamassa de referência refletiu valores mais altos de resistência à compressão em comparação com as amostras contendo Cr_2O_3 . Os resultados são apresentados no Figura 9 e

estão de acordo com as demais análises, visto que o C-S-H e o portlandita são responsáveis pelas características de resistência do material.

Figura 9 – Resultado de resistência à compressão de Sinyoung *et al.* (2011).



Fonte: Sinyoung *et al.* (2011).

Dentre os principais resultados encontrados por Nazari e Riahi (2011) para resistência à compressão de concreto contendo Cr_2O_3 , avaliados em 7, 28 e 90 dias de cura, as amostras contendo Cr_2O_3 resultaram em valores mais elevados que a de referência, aumentando em até 10%. Esse resultado é explicado pelos autores devido ao consumo rápido de portlandita, o qual foi formado durante o processo de hidratação em idades iniciais de cura, relacionado à alta reatividade das nano partículas de Cr_2O_3 . Como consequência, a hidratação é acelerada e volumes maiores de produtos de reação são formados. Ainda, o Cr_2O_3 auxiliou no aumento da densidade, reduzindo o volume dos poros mais largos encontrados na referência.

Por fim, o Quadro 10 apresenta os resultados encontrados pelos autores referentes à análise de resistência à compressão.

Quadro 10 – Resumo dos resultados de resistência à compressão da revisão sistemática da literatura

Composto de Cromo Incorporado	Idade da Amostra para Análise	% Incorporada e Analisada	Resistência à Compressão (MPa)	Conclusão do(s) Autor(es)	Autor(es)
Cr ₂ O ₃	7 dias	0,1, 0,5, 1, 2 e 5	Entre 5 e 18	→ Quanto maior a incorporação de Cr ₂ O ₃ , menor a resistência à compressão	Sinyoung <i>et al.</i> (2011)
	28 dias		Entre 9 e 29		
	7 dias	0,5, 1, 1,5 e 2	Entre 27 e 30	→ A presença de Cr ₂ O ₃ aumentou a resistência à compressão → O melhor resultado foi para a amostra contendo 1% de Cr ₂ O ₃ → Aceleração da hidratação	Nazari e Riahi (2011)
	28 dias		Entre 37 e 41		
	90 dias		Entre 43 e 45		
K ₂ CrO ₄	28 dias	0,5, 2 e 5	Entre 28 e 32	→ A presença de K ₂ CrO ₄ reduziu a resistência à compressão → Quanto maior a incorporação de K ₂ CrO ₄ , menor a resistência à compressão	Wang e Vipulanandan (2000)
	1 dia	5	Entre 28 e 43	→ Quanto maior a incorporação de K ₂ CrO ₄ , menor a resistência à compressão	Shatat, Ali e Tantawy (2015)
	3 dias	5	Entre 8 e 15	→ A presença de K ₂ CrO ₄ aumentou a resistência à compressão aos 3 dias	Zhang <i>et al.</i> (2020)
	180 dias		Entre 28 e 48	→ A presença de K ₂ CrO ₄ reduziu a resistência à compressão aos 180 dias	

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

As análises de resistência à compressão das amostras contendo os compostos de Cr apresentaram resultados distintos, sendo que um autor conclui que a presença de Cr_2O_3 diminui a resistência à compressão e o outro conclui o que ocorreu aumento. Os autores que avaliaram a resistência à compressão de K_2CrO_4 verificaram, na sua maioria, que houve redução dessa propriedade em comparação com as referências.

3 METODOLOGIA

A apresentação da metodologia utilizada para a presente pesquisa foi dividida entre: materiais que foram utilizados para elaboração das amostras de pasta de cimento, os métodos de análise que foram empregados para caracterizar esses materiais e os métodos de análise que foram aplicados para elaboração e caracterização das pastas de cimento.

3.1 MATERIAIS

Para a confecção dos corpos de prova de pasta de cimento de referência e com Cr_2O_3 e K_2CrO_4 foram utilizados os seguintes materiais: cimento Portland CPV-ARI, água deionizada, Cr_2O_3 e K_2CrO_4 .

3.1.1 Pasta de cimento

O cimento Portland utilizado foi o CPV-ARI, em continuação à pesquisa de Maciel (2015) e Maciel (2022). A autora justifica a escolha desse cimento por ele conter poucas adições em sua composição (máximo de 10% de fíler calcário), segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018) e apresentar rápido grau de hidratação, o que pode contribuir com uma melhor eficiência na estabilização do Cr no material. A água deionizada utilizada nas pastas de cimento foi proveniente do Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS, em São Leopoldo/RS.

3.1.2 Óxido de Cromo (Cr_2O_3)

O composto de óxido de cromo (Cr_2O_3) foi escolhido devido à três fatores: para seguir na linha de Maciel (2015); a revisão sistemática da literatura ter apontado o Cr_2O_3 como o composto de Cr(III) com maior número de pesquisas em relação à hidratação do cimento; e pela insolubilidade em água. O Cr_2O_3 escolhido foi o mesmo utilizado por Maciel (2015), apresentado na forma de pó com coloração verde escura, do fabricante Sigma Aldrich Brasil. A pureza relatada pelo fabricante é de 98%. A Figura 10 apresenta o composto.

Figura 10 – Óxido de Cr(III) - Cr_2O_3 

Fonte: Maciel (2015).

3.1.3 Cromato de Potássio (K_2CrO_4)

De forma semelhante, o K_2CrO_4 foi selecionado por ser o composto de Cr(VI) com maior número de pesquisas em relação à hidratação do cimento, ser um composto solúvel em água e para complementar o estudo de Maciel (2022), ou seja, verificar a influência com os produtos da hidratação do cimento Portland em maiores teores de adições. O K_2CrO_4 utilizado foi da fabricante Neon Comercial Ltda. A pureza relatada pelo fabricante é de 99,5%. A Figura 11 apresenta o composto.

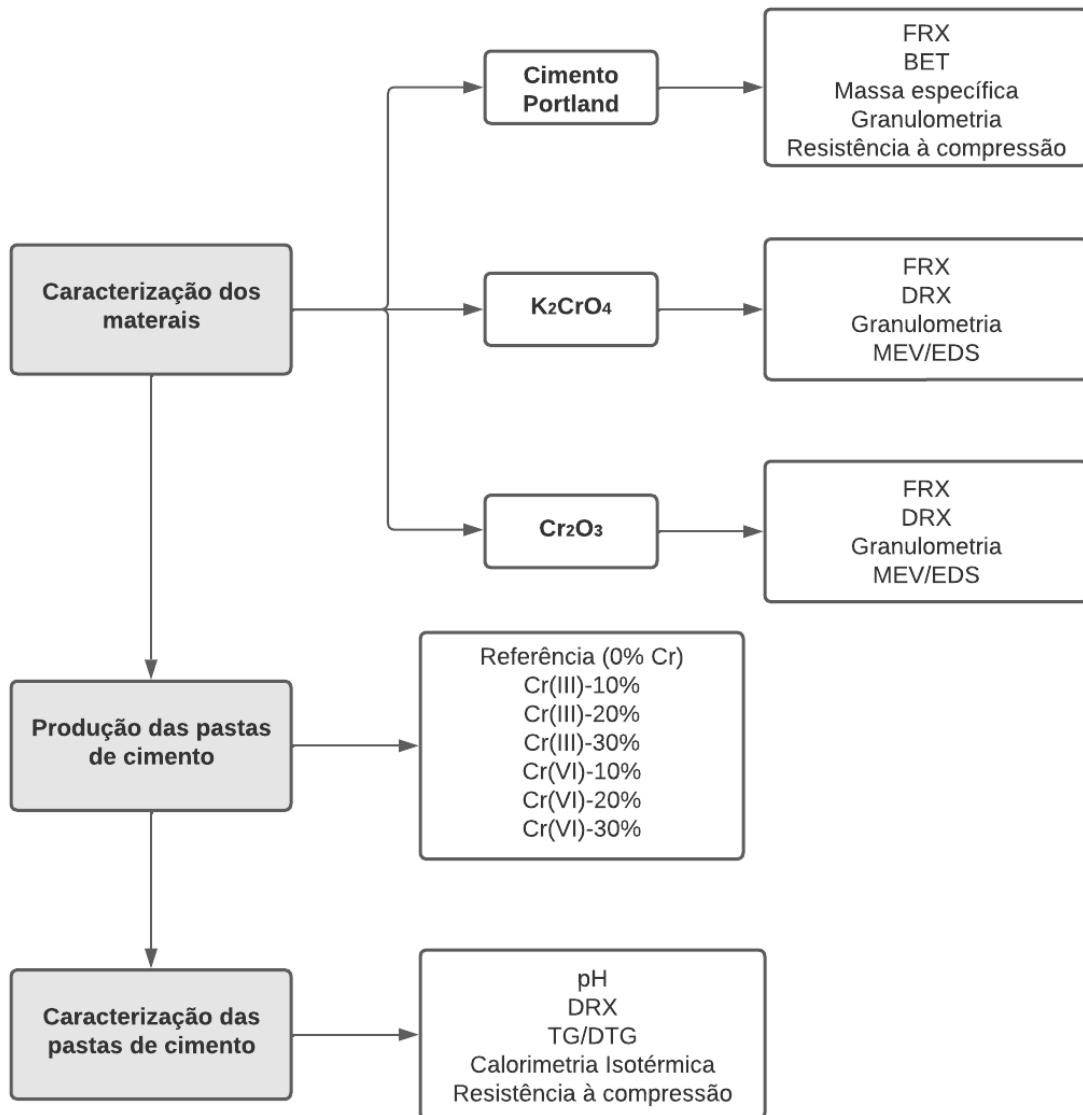
Figura 11 – Cromato de potássio - K_2CrO_4 

Fonte: Maciel (2022).

3.2 MÉTODOS

Os métodos aplicados serão descritos nos subcapítulos apresentados a seguir, conforme etapas da Figura 12.

Figura 12 – Métodos aplicados



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

3.2.1 Caracterização dos Materiais

Anterior a elaboração das pastas de cimento, foi necessário realizar a caracterização dos materiais envolvidos (CPV-ARI, K_2CrO_4 e Cr_2O_3) através de

técnicas laboratoriais descritas a seguir. Essa etapa de caracterização dos materiais foi realizada previamente à esta pesquisa, por Maciel (2015) e Maciel (2022). Visto que a pesquisa atual é um projeto em conjunto com as pesquisas da autora, foram utilizados os mesmos materiais já caracterizados.

A caracterização do Cr_2O_3 utilizado nesta pesquisa foi realizada por Maciel (2015) enquanto a caracterização do CPV-ARI e do K_2CrO_4 também utilizados nessa pesquisa foi realizada por Maciel (2022).

3.2.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

O CPV-ARI passou por análise de Fluorescência de Raios X (FRX) no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) na UNISINOS, utilizando o equipamento de análise quantitativa espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu. Os resultados encontrados para o FRX do CPV-ARI estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Análise de FRX do CPV-ARI

Compostos	%	Requisitos (%) – NBR 16697 (ABNT, 2018)
CaO	56,127	
SiO ₂	15,310	
Al ₂ O ₃	3,651	
MgO	3,037	≤ 6,5
Fe ₂ O ₃	2,456	
SO ₃	2,373	≤ 4,5
K ₂ O	0,830	
Na ₂ O	0,547	
SrO	0,241	
TiO ₂	0,151	
P ₂ O ₅	0,099	
MnO	0,094	
Cr ₂ O ₃	0,008	
ZnO	0,003	
Perda ao fogo	5,390	≤ 6,5

Fonte: Maciel (2022)

O K_2CrO_4 e o Cr_2O_3 também passaram pela análise de FRX, no mesmo laboratório e equipamento utilizados para a análise do CPV-ARI, porém, com análise qualitativa, conforme resultados apresentados no Quadro 11 (MACIEL, 2022 e MACIEL, 2015), juntamente com a adaptação dos resultados do CPV-ARI apresentados anteriormente.

Quadro 11 – Composição química dos materiais utilizados

Material	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% < x <50%)	Elementos traços (< 5%)
CPV-ARI	Ca	Si	Al, Mg, Fe, S, K, Na, Sr, Ti, P, Mn, Cr e Zn
K_2CrO_4	K	Cr	-
Cr_2O_3	Cr	-	Si e Fe

Fonte: Adaptado de Maciel (2015) e Maciel (2022).

3.2.1.2 Brunauer-Emmett-Teller (BET)

O CPV-ARI foi o único material que passou por análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) com o objetivo de verificar a área de superfície específica. A análise foi feita no LCVMat na UNISINOS através do equipamento TriStar II Plus, marca Micromeritics, e o resultado foi igual a $1,35 \text{ m}^2/\text{g}$ (MACIEL, 2022).

3.2.1.3 Massa específica

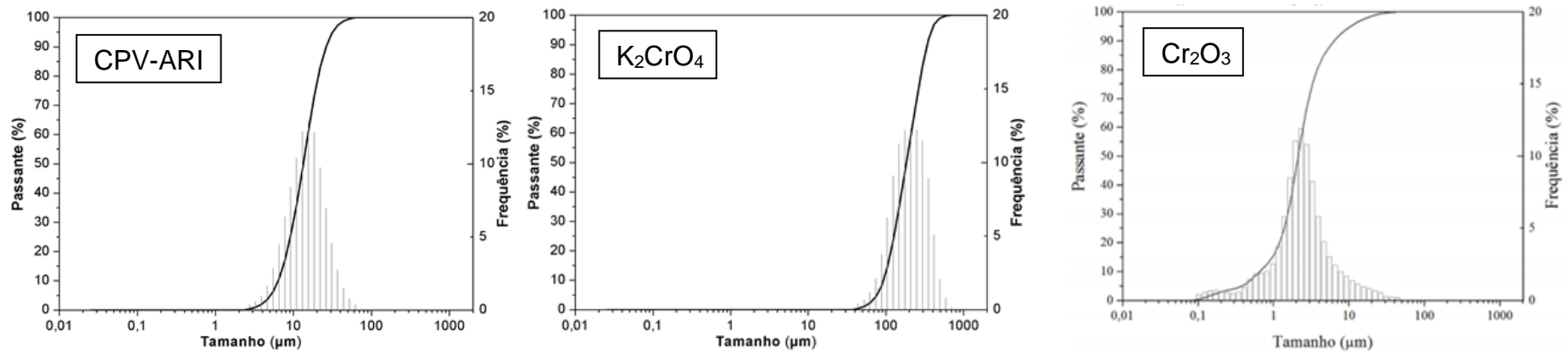
Outra análise realizada por Maciel (2022) foi a verificação da massa específica do CPV-ARI, através de picnômetro de gás hélio do LCVMat na UNISINOS. O equipamento utilizado foi modelo AccuPyc II 1340, marca Micromeritics, e o resultado foi igual a $3,03 \text{ g}/\text{cm}^3$.

3.2.1.4 Granulometria por difração a laser

A análise de granulometria por difração a laser foi realizada para os três materiais com auxílio de um analisador de partículas, modelo S3500, marca Microtrac no LCVMat da UNISINOS. Conforme Maciel (2015) e Maciel (2022), o preparo das amostras ocorreu com a pré-secagem em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 4 horas e a análise foi realizada via úmida, com utilização de álcool isopropílico como solvente e tempo de ultrassom de aproximadamente 30 s com índice de refração de

1,98 para o CPV-ARI e Cr_2O_3 e de 1,74 para K_2CrO_4 . A Figura 13 e a Tabela 7 apresentam os resultados encontrados.

Figura 13 – Distribuição granulométrica dos materiais



Fonte: Adaptado de Maciel (2015) e Maciel (2022).

Tabela 7 – Distribuição granulométrica dos materiais

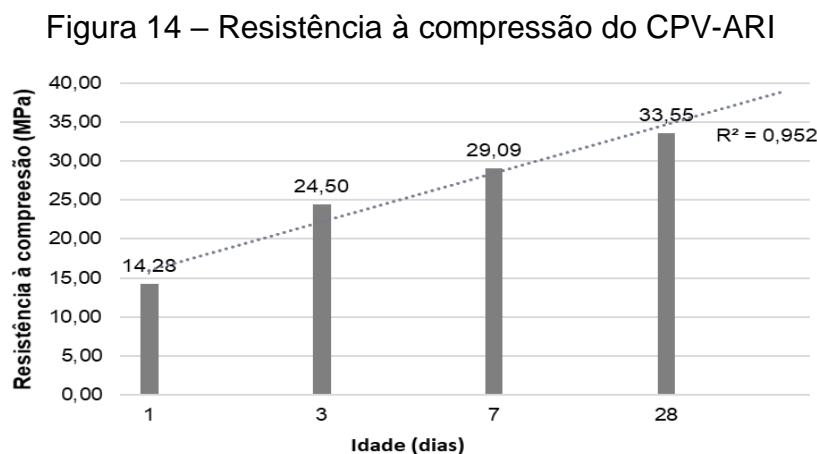
Identificação	Diâmetro (μm)		
	CPV-ARI	K ₂ CrO ₄	Cr ₂ O ₃
D ₁₀	6,35	93,30	0,66
D ₅₀	13,40	183,70	2,12
D ₉₀	26,12	337,20	6,36
D _{médio}	16,12	215,20	2,12

D₁₀: Diâmetro equivalente a 10% de massa acumulada; D₅₀: Diâmetro equivalente a 50% de massa acumulada; D₉₀: Diâmetro equivalente a 90% de massa acumulada; D_{médio}: Diâmetro médio.

Fonte: Adaptado de Maciel (2015) e Maciel (2022).

3.2.1.5 Resistência à compressão

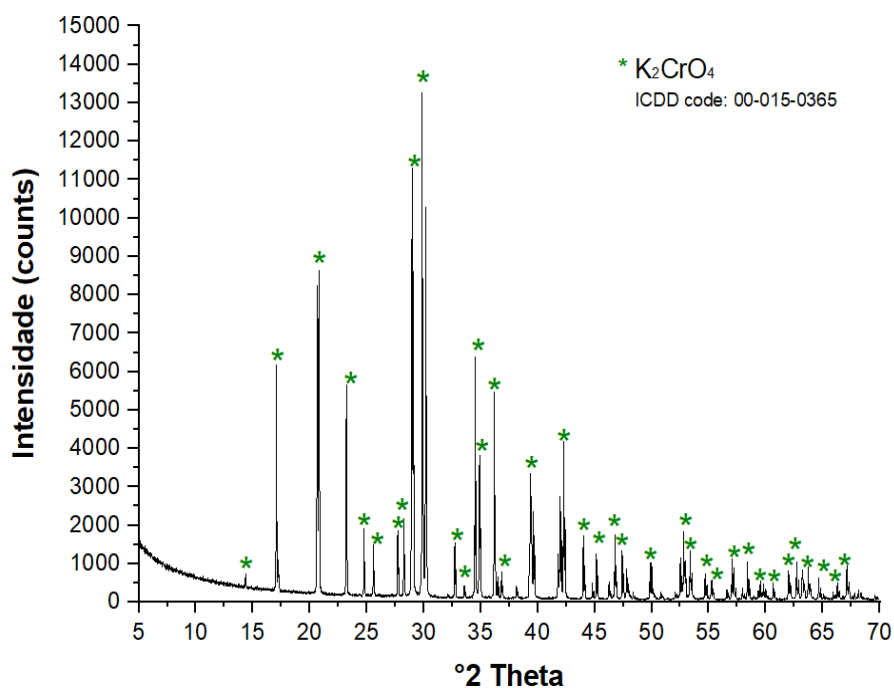
O ensaio de resistência à compressão foi realizado para o CPV-ARI, baseado na NBR 7215 (ABNT, 2019), no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) na UFRGS (MACIEL, 2022). O resultado desta análise encontra-se na Figura 14.



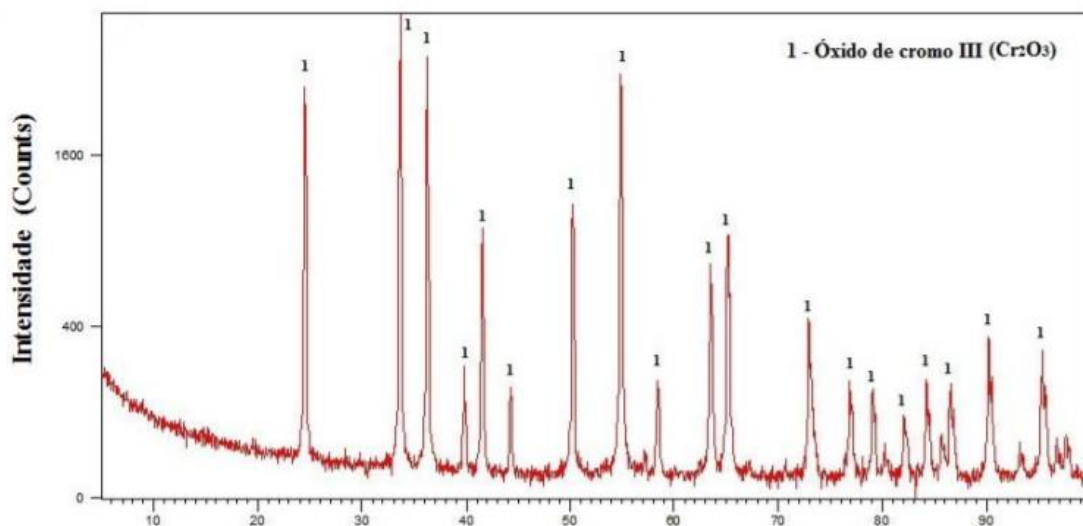
Fonte: Maciel, 2022

3.2.1.6 Difração de Raios X (DRX)

Também foi realizada a análise de Difração de Raios X (DRX) para os compostos de Cr (K_2CrO_4 e Cr_2O_3). A análise para K_2CrO_4 foi realizada no laboratório do ITT Oceaneon da UNISINOS, utilizando uma fonte $CuK\alpha$, cujas medições foram de 5 a 70°, passo de 0,05 e tempo de 1s em cada passo para obtenção dos difratogramas. O resultado encontra-se na Figura 15. Já a análise de DRX de Cr_2O_3 foi realizada no Laboratório de Física da UFRGS, com auxílio de um difratômetro Siemens D5000, uma fonte de $CuK\alpha$, cujas medições foram de 5 a 100°, passo de 0,05 e tempo de 1 s em cada passo. Após, a autora realizou a interpretação dos resultados com auxílio do software X'Pert HighScore, com os dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS) (MACIEL, 2015 e MACIEL, 2022). O resultado está apresentado na Figura 16, tendo sido observado os picos do Cr_2O_3 (ICDD code 00-038-1479).

Figura 15 – Difração de Raios X de K_2CrO_4 

Fonte: Maciel (2022).

Figura 16 – Difração de Raios X de Cr_2O_3 Figura 20 – Difratoograma do Cr_2O_3

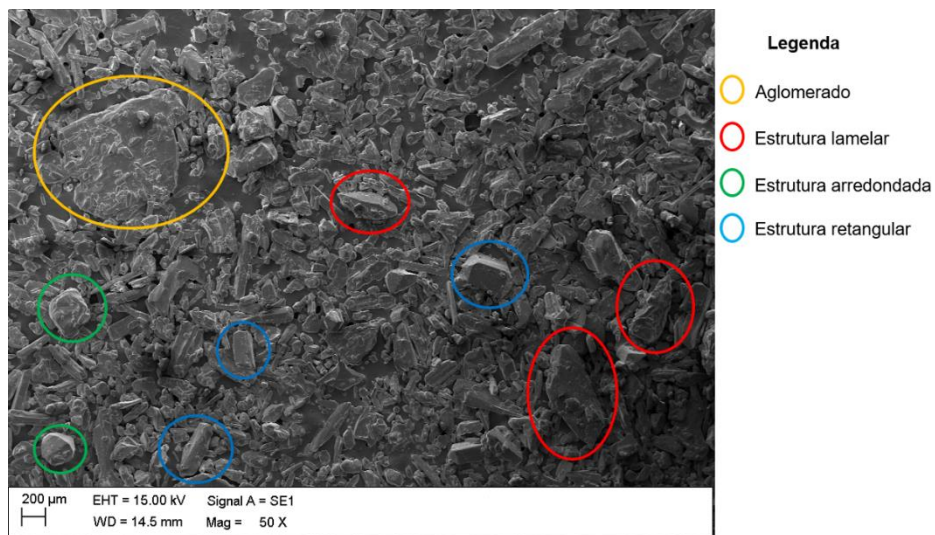
Fonte: Maciel (2015)

3.2.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Finalizando as análises de caracterização dos materiais, para K_2CrO_4 e Cr_2O_3 , foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de

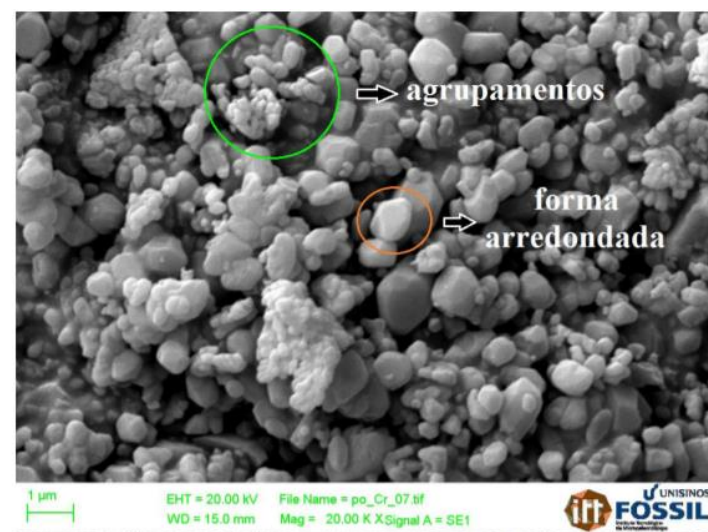
verificar algumas informações estruturais e químicas. Com a composição do sistema de EDS (detector de microanálise de energia dispersiva) a autora pôde determinar qualitativamente a composição do Cr aplicado no estudo. Esta análise foi realizada em equipamento modelo EVO MA15, fabricante Zeiss, com detectores SE (elétrons secundários) e BSD (elétrons retroespalhados) (MACIEL, 2015 e MACIEL, 2022). Os resultados de MEV/EDS para K_2CrO_4 estão na Figura 17, com aumento de 50 vezes, enquanto o resultado de MEV de Cr_2O_3 está na Figura 18. O resultado de EDS encontrado pela autora para Cr_2O_3 foi de 68,42% de Cr e 31,58% de O.

Figura 17 – MEV de K_2CrO_4



Fonte: Maciel (2022)

Figura 18 – MEV de Cr_2O_3



Fonte: Maciel (2015)

3.2.2 Produção das Pastas de Cimento

Foram produzidos corpos de prova de pasta de cimento contendo adições de 0%, 10%, 20% e 30% dos compostos de Cr, com relação água/cimento (a/c) de 0,48. Esses valores foram definidos por dois motivos: o primeiro, para dar sequência ao estudo de Maciel (2015) e Maciel (2022), que utilizou proporção de relação a/c próxima a 0,5 e taxas de incorporações de até 2% para o Cr_2O_3 e de até 10% para K_2CrO_4 . O segundo, foi baseado na revisão sistemática da literatura, onde a maioria dos estudos utilizou relação a/c próxima de 0,5 e realizaram incorporações de até apenas 6% dos compostos de Cr. Todos os estudos citados encontraram poucas evidências da interação dos compostos de Cr com os produtos de hidratação nas idades iniciais do cimento Portland, por isso, visou-se analisar incorporações de teores maiores, porém, mantendo a mesma relação a/c para todas as amostras.

Os corpos de prova foram confeccionados no Laboratório de Materiais de Construção (LMC), na UNISINOS, em sala com temperatura controlada de 21 ± 2 °C e umidade relativa de $60 \pm 10\%$. A Tabela 8 apresenta os traços que foram utilizados para elaborar as pastas de cimento.

Tabela 8 – Traços das pastas de cimento

Identificação	Cimento		Cr_2O_3		K_2CrO_4		Água	
	%	g/amostra	%	g/amostra	%	g/amostra	Relação a/c	g/amostra
Referência	100		-	-	-	-		
Cr(III)-10%	100		10	1,623	-	-		
Cr(III)-20%	100		20	3,264	-	-		
Cr(III)-30%	100	16,319	30	4,896	-	-	0,48	7,833
Cr(VI)-10%	100		-	-	10	1,623		
Cr(VI)-20%	100		-	-	20	3,264		
Cr(VI)-30%	100		-	-	30	4,896		

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

O preparo dos corpos de prova seguiu a metodologia utilizada por Fröhlich (2019). As amostras foram confeccionadas com auxílio de um mixer (adaptação de uma Tupia modelo RT 0700c da marca Makita), um conjunto de haste e hélice tipo “Cowles” de 35 mm de diâmetro e copo metálico (“coqueteleira”). Inicialmente, a água foi colocada no copo metálico, e os demais materiais foram misturados

juntamente do acionamento do cronômetro, sendo realizada uma homogeneização manual com bastão metálico por 30 segundos. Na sequência, foi realizada a raspagem do material aderido na parede do copo por 20 segundos para, por fim, ser realizado o acionamento do equipamento adaptado para mistura mecânica durante 110 segundos. Essa mistura dos materiais foi realizada em uma rotação de 10.000 rpm, a qual é a mais baixa do equipamento. O mixer utilizado está apresentado na Fotografia 1.

Fotografia 1 – Mixer utilizado nas moldagens



Fonte: Registrada pela autora.

A moldagem dos corpos de prova foi realizada em uma camada única para cada molde. Após, os moldes foram adensados durante 15 segundos na potência mais baixa do agitador de peneiras da marca Bertel, máquina 1204 e série 9704, para a remoção de bolhas de ar. A Fotografia 2 ilustra o procedimento de adensamento realizado.

Fotografia 2 – Adensamento das amostras em agitador de peneiras



Fonte: Registrada pela autora.

As amostras foram armazenadas em potes de plástico onde passaram por cura úmida durante as 24 horas iniciais. Após esse período, as mesmas foram desmoldadas, armazenadas nos potes plásticos e acondicionadas na sala de cura até as idades de ensaio.

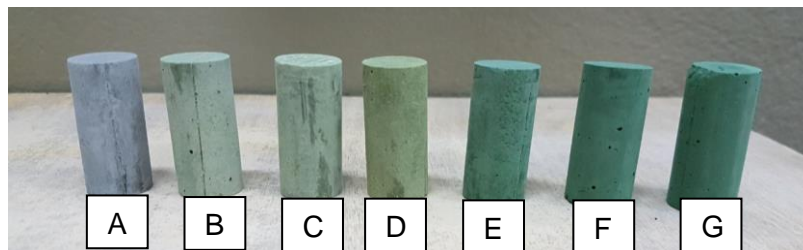
Para a análise de resistência à compressão foram utilizados moldes de aproximadamente 3,4 cm de altura e 1,7 cm de diâmetro, confeccionados com tubos de Policloreto de Vinila (PVC) de DN 20. As dimensões foram escolhidas para atender a proporção de 2:1 entre altura e diâmetro. Também foi realizado um corte no sentido longitudinal do molde para facilitar a remoção do corpo de prova. Para fechamento do fundo foi utilizado um disco de borracha de aproximadamente 3,5 mm de espessura e os moldes foram montados e vedados com fita adesiva. Na parte superior dos moldes, foi colocado plástico filme para finalizar o fechamento do molde durante a cura inicial. A Fotografia 3 apresenta os moldes utilizados e a Fotografia 4 apresenta os corpos de prova após 1 dia de cura, já desmoldados.

Fotografia 3 – Moldes utilizados para resistência à compressão



Fonte: Registrada pela autora.

Fotografia 4 – Corpos de prova para resistência à compressão



A: referência (0%), B: Cr(VI)-10%, C: Cr(VI)-20%, D: Cr(VI)-30%, E: Cr(III)-10%, F: Cr(III)-20% e G: Cr(III)-30%

Fonte: Registrada pela autora.

Já para as análises de DRX e TG/DTG, as amostras foram moldadas em potes de acrílico de 2,18 cm de diâmetro e 3,5 cm de altura, tampados com a própria tampa de silicone. A Fotografia 5 apresenta uma das etapas de moldagem das amostras de referência, após mistura dos materiais e anteriormente ao adensamento.

Fotografia 5 – Moldes utilizados para as análises de DRX e TG/DTG



Fonte: Registrada pela autora.

3.2.3 Caracterização das Pastas de Cimento

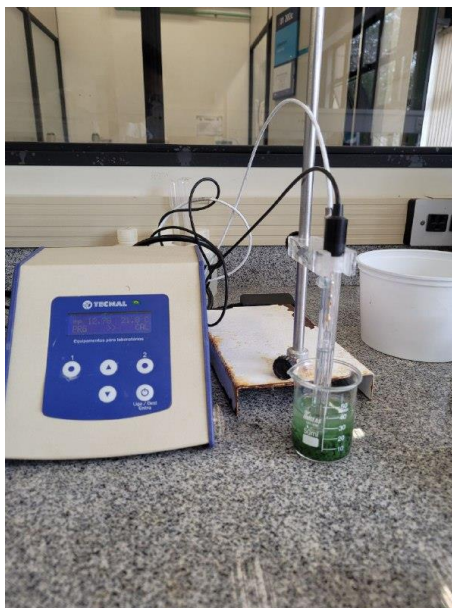
Foram realizadas as seguintes análises das pastas de cimento: pH, DRX, TG/DTG, calorimetria isotérmica e resistência à compressão. Com exceção da calorimetria, que foi iniciada logo após a mistura dos materiais e permaneceu em análise durante 72 horas (ou 3 dias), as demais análises foram realizadas com os corpos de prova produzidos para todas as idades de cura das amostras: 1, 3 e 7 dias. Porém, nem todos os traços foram analisados por todas as técnicas, conforme detalhamento apresentado a seguir, juntamente da preparação das amostras para cada ensaio.

Também é importante destacar que apesar da revisão sistemática da literatura ter apontado a execução da análise de MEV pelos autores, esta não foi realizada devido aos resultados de Maciel (2015) e Maciel (2022) não terem encontrado diferenças claras entre as amostras de referência e as contendo os compostos de Cr. Visto que essa análise seria realizada nos mesmos equipamentos utilizados pela autora, optou-se por realizar as demais análises inicialmente e, por ter obtido resultados satisfatórios, excluiu-se a análise de MEV do programa experimental.

A análise do pH foi realizada visando evidenciar se os compostos de Cr interferem no valor de pH das pastas de cimento Portland e a execução da análise seguiu o método 9045D (U.S. EPA, 2004) que se refere à medição de pH de

amostras de solo e resíduos. Como preparação das amostras, foi realizada a moagem grosseira dos corpos de prova com a utilização de um martelo envolto em saco plástico para evitar contaminação entre as amostras. Essa análise foi realizada para todos os traços no Laboratório de Análises Ambientais da Unisinos em pHmetro da marca Tecnal, apresentado na Fotografia 6.

Fotografia 6 – Análise de pH



Fonte: Registrada pela autora.

Para o ensaio de resistência à compressão 10 amostras cilíndricas de cada idade para todos os traços passaram pelo processo de retificação das faces superior e inferior no torno NODUS, modelo 220 GOLD, com potência de 8 kW, do Laboratório de Metalurgia Física da Unisinos. O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado na prensa EMIC – INSTRON, modelo DL-200, classe I, com capacidade de carga de 2000 kgf, com erro menor que 0,5% faixa de velocidade de 0,01 a 1000 mm/min, apresentada na Fotografia 7. Para este ensaio foi aplicada velocidade de carregamento de 0,008 mm/s. A análise foi realizada nas idades de cura de 1, 3 e 7 dias de todos os traços no Laboratório de Materiais da Construção (LMC) da UNISINOS, em São Leopoldo/RS.

Fotografia 7 – Prensa utilizada no ensaio de resistência à compressão



Fonte: Registrada pela autora.

Ainda para resistência a compressão, como forma de comparação dos resultados com a NBR 7215 (ABNT, 2019), foram utilizados os resultados de 4 das 10 amostras analisadas de cada traço e cada idade de cura e foi calculado o Desvio Relativo Máximo (DRM). Conforme a normativa, os traços que obtiverem DRM maior que 6% devem ser desconsiderados.

Por fim, os resultados de resistência à compressão também passaram por análise estatística, considerando as 10 amostras de cada idade e traço, utilizando o software PAlaeontological STatistic – PAST versão 3.21. A primeira análise estatística realizada foi o teste de Shapiro-Wilk, o qual teve como objetivo verificar se as amostras possuíam distribuição normal. Quando uma série de dados não é normal, isso indica que essa série possui mais dados diferentes da média do que dados muito próximos dela. Nesse teste, considerou-se que cada traço e cada idade fosse um grupo de amostragem. Na sequência foi aplicado o teste não paramétrico de Mann-Whitney, com intervalo de confiança de 95%, utilizado para séries que não apresentam distribuição normal e possuem pequenos grupos amostrais, apenas 10 amostras cada. Esse teste teve como objetivo confirmar se há diferenças significativas entre as médias. Para isso, foram comparados os resultados de resistência à compressão de cada amostra contendo Cr_2O_3 ou K_2CrO_4 com a amostra de referência em cada idade de cura

Também foi realizada a aplicação da técnica de calorimetria por condução isotérmica para todos os traços, uma técnica analítica que objetiva a avaliação da velocidade das reações de hidratação ao longo do tempo, através da análise de curvas de evolução de calor (AGOSTINHO *et al.*, 2020). O ensaio de calorimetria isotérmica foi realizado no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) na UFRGS, no equipamento TAM Air que opera em uma faixa de temperatura entre 20 e 50 °C. Foi necessário calibrar o equipamento 2 horas antes do ensaio e misturar os materiais com água no momento de início do ensaio, após calibração. A análise ocorreu em uma temperatura de 22 °C durante 72 horas (3 dias), sendo 1 amostra para cada traço.

Para a caracterização das pastas de cimento via DRX e TG/DTG as amostras passaram por um processo de interrupção da hidratação. Essa interrupção foi realizada de modo a remover a água presente nos poros do material sem remover a água dos compostos de hidratação, evitando a alteração desses produtos e preservando a microestrutura (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Apesar da maior parte dos autores da revisão sistemática da literatura ter realizado a interrupção da hidratação com a utilização de acetona, no presente trabalho foi realizada a imersão das amostras em álcool isopropílico. Essa troca se dá para repetir o mesmo procedimento de Maciel (2015) e Maciel (2022), como também pelo fato de a acetona trazer a possibilidade de formação de outros produtos no material, como óxido de mesitilo, e de não ser recomendada para interrupção da hidratação de amostras que passarão pela análise de TG (SCRIVENER, SNELLINGS, LOTHENBACH, 2016).

Para interromper a hidratação das amostras de DRX e TG/DTA, inicialmente, foi realizada a moagem grosseira das amostras utilizando um martelo envolto em saco plástico para evitar contaminações. Cerca de 3 g de cada amostra foram transferidas para copos plásticos onde foi adicionado álcool isopropílico de forma a cobrir totalmente as amostras, ficando imersas durante 15 minutos, conforme metodologia de Schöler *et al.* (2015). Após, foi realizada a filtragem das amostras para então realizar a lavagem do filtro (contendo as amostras) com éter etílico. Seguindo a metodologia de Schöler *et al.* (2015), o filtro contendo as amostras foi colocado em estufa à 40 °C onde permaneceu por 8 minutos. Para finalizar, após retirar o filtro da estufa, cada amostra foi moída em graal de ágata para obter granulometria menor que 44 µm. As amostras foram acondicionadas em potes

acrílicos com tampa plástica e armazenadas em dessecadores até o momento da realização das análises.

As análises de termogravimetria (TG e DTG) foram realizadas para todas as amostras, tendo como objetivo analisar o comportamento térmico das mesmas, resultando em gráficos que mostram picos de decomposição de produtos em determinadas faixas de temperatura. Em complementação com outras análises, como DRX, as análises térmicas permitem evidenciar a transição de fases e decomposição dos produtos de hidratação, por exemplo (NERGIS et al., 2020). Em outras palavras, as análises térmicas monitoram propriedades físicas/químicas ou os produtos de reações de uma amostra, em função do tempo ou temperatura, sendo a temperatura da amostra submetida à uma programação controlada (IVANOV, 2013). Não foram realizadas análises de Análise Diferencial Térmica (DTA) devido a indisponibilidade de equipamentos na região. A diferença entre essas análises é a propriedade medida, onde na TG mede-se a variação de massa e na DTA mede-se a variação de temperatura. A análise de TG/DTG foi realizada no Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) na UFRGS, em Porto Alegre/RS, no equipamento de marca Mettler Toledo que possui faixa de operação entre 25°C e 1000 °C. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 15 °C/min até uma temperatura de 1000 °C. Todos os traços nas 3 idades de cura foram analisados para TG/DTG.

A análise de DRX é uma técnica que pode fornecer informações sobre as estruturas, as fases e a orientação dos cristais da amostra, além de parâmetros estruturais, como o tamanho médio dos grãos, a cristalinidade, tensão e defeitos do cristal. Essa análise é realizada e apresentada através de picos de difração de raios X que são produzidos pela interferência de um feixe monocromático desses raios espalhados em ângulos específicos (SILVA, 2020). A análise foi realizada no Laboratório de Difractometria de Raios X (IGEO) da UFRGS, em Porto Alegre/RS, através do equipamento difratômetro Siemens D5000, uma fonte de $\text{CuK}\alpha$, cujas medições foram de 5 a 100°, passo de 0,05 e tempo de 1 s em cada passo em ângulos de 2θ . Optou-se por escolher apenas as amostras de referência, Cr(III) – 30% e Cr(VI) – 30% para esta análise visto que, no geral, os resultados de Maciel (2015) e Maciel (2022) com taxas de incorporação menores não puderam evidenciar a formação de novos compostos contendo Cr no DRX durante a hidratação dos materiais cimentícios. Assim, a intenção foi analisar as maiores incorporações para verificar se, desta forma, contendo teores mais altos de compostos de Cr, é possível

observar alguma interação com os produtos hidratados. Os resultados dessa análise foram interpretados com auxílio do software X'Pert HighScore, utilizando dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS).

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nos subcapítulos a seguir são apresentados os resultados obtidos após a execução da proposta apresentada no capítulo 3 “Metodologia”, assim como a discussão e relação com os objetivos específicos da presente pesquisa.

4.1 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

A apresentação e discussão dos resultados da análise de pH das amostras produzidas atende parte do objetivo específico “b” e encontra-se na Tabela 9. Pôde-se notar que todas as amostras apresentaram pH básico (já esperado para pastas de cimento Portland), porém as amostras contendo os compostos de Cr resultaram em pH de 1 a 8% maiores do que os da referência. As amostras contendo K_2CrO_4 obtiveram os maiores valores de pH, em especial na amostra contendo 30% deste composto de Cr. Com a elevação do pH, também ocorre maior precipitação de hidróxidos (OH^-) durante a hidratação das pastas de cimento (NOCÚN-WCZELIK, 1997).

Tabela 9 – Resultado de pH

Amostra	Idade da Amostra		
	1 dia	3 dias	7 dias
Referência	12,44	12,59	12,46
Cr(III)-10%	12,59	12,63	12,79
Cr(III)-20%	12,54	12,75	12,60
Cr(III)-30%	12,49	12,79	12,67
Cr(VI)-10%	12,78	13,13	12,98
Cr(VI)-20%	12,84	13,29	13,25
Cr(VI)-30%	13,54	13,50	13,11

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Conforme Lv *et al.* (2015), o aumento do pH ocorrido com a incorporação de Cr_2O_3 na pasta de cimento é devido à reação entre Ca^{2+} , OH^- e Cr^{3+} , que acaba por reduzir a quantidade de íons de Ca e OH livres. Porém nota-se que não houve grandes variações entre as amostras de Cr_2O_3 , no máximo 1%.

Já para K_2CrO_4 , Bakhsi, Sarrafi e Ramezianpour (2019) e Wang e Vipulanandan (1999) citam que o ambiente de pH alto favorece a formação do composto hidratado de cromato de cálcio ($CaCrO_4 \cdot 2H_2O$), pois, conforme Shatat, Ali e Tantawy (2015) ocorre a precipitação de $CaCrO_4$ e aumento da demanda por Ca^{2+} . Ainda, conforme Zhang, S. *et al.* (2020), o aumento do pH na matriz cimentícia contendo K_2CrO_4 ocorre devido à reação entre K^+ e portlandita e, segundo França (2019), em um ambiente altamente alcalino o Cr(VI) é reduzido a Cr(III), o que faz com que a liberação de Cr via lixiviação seja menor.

Ainda, segundo Peron (2008), a precipitação de metais está relacionada com sua solubilidade, a qual também está associada ao pH do sistema, e geralmente ocorre na forma de hidróxidos. Sendo o K_2CrO_4 um composto solúvel, foi possível verificar que as pastas de cimento contendo esse composto obtiveram os maiores valores de pH. Além disso, com a maior incorporação deste composto de Cr o pH aumentou de 2 a 5% comparando com a menor incorporação de K_2CrO_4 .

Como conclusão, com o resultado da análise foi possível evidenciar que a presença do Cr nas pastas de cimento Portland influencia no pH do material. O Cr(VI), solúvel em água, acarreta um aumento do pH maior do que o Cr(III), insolúvel em água. Ressalta-se que não foram encontrados estudos que detalhassem o efeito desses compostos de Cr no pH de pastas de cimento.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

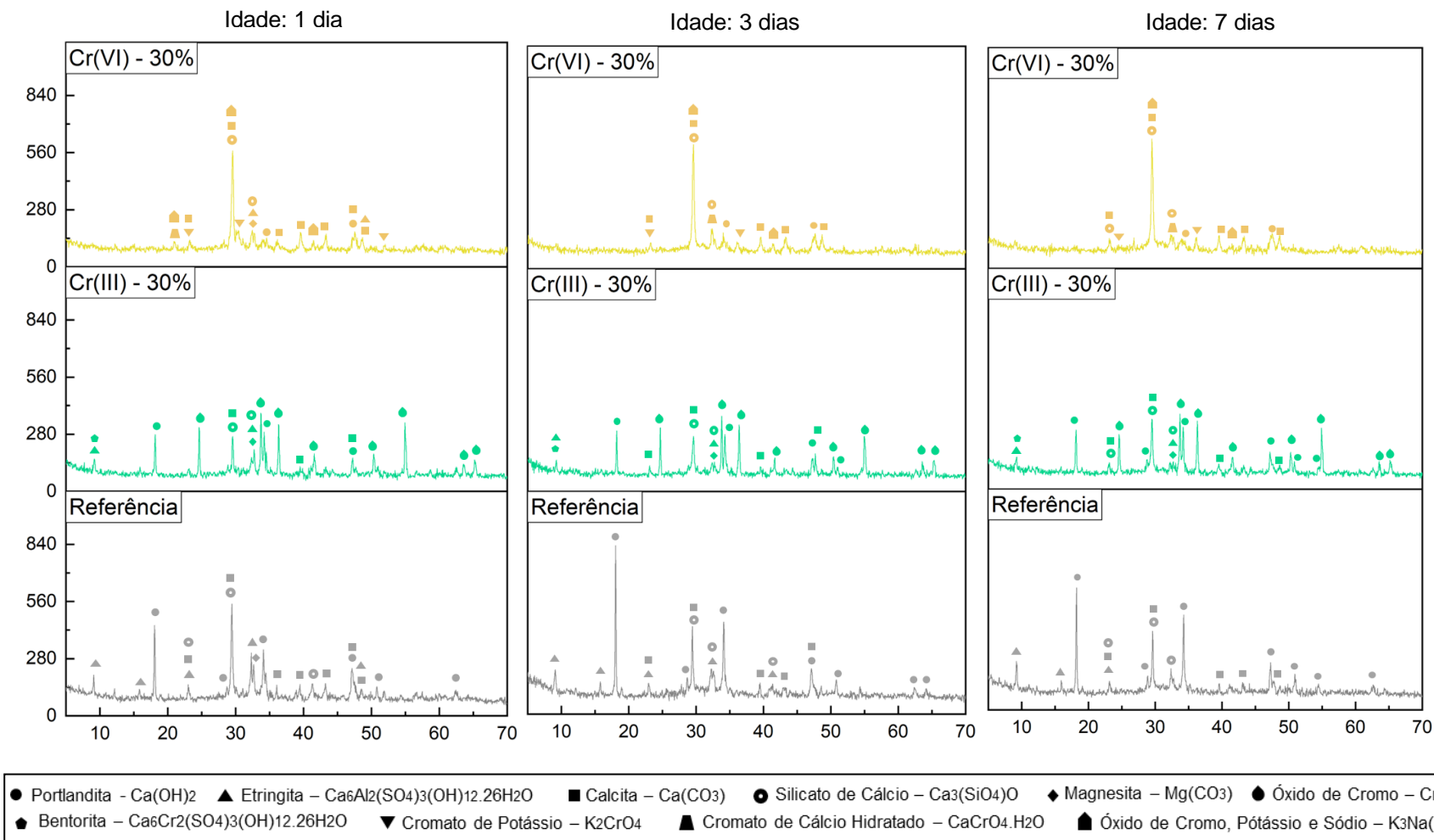
A apresentação e discussão dos resultados da análise de Difração de Raios X (DRX) das amostras de referência, Cr(III)-30% e Cr(VI)-30% atende parte do objetivo específico “b”. O Gráfico 1 apresenta os resultados de DRX para as amostras analisadas comparando-as por idade. Cabe destacar que foi utilizada a mesma escala dos eixos para todos os gráficos. Já o Quadro 12 apresenta os códigos das fichas cristalográficas dos compostos encontrados nas pastas de cimento.

Quadro 12 – Fichas cristalográficas dos compostos encontrados

Nº	Código ICDD-JCPDS	Mineral	Fórmula Química
1	01-078-0315	Portlandita	Ca(OH)_2
2	01-086-2334	Calcita	$\text{Ca(CO}_3\text{)}$
3	00-041-1451	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$
4	01-085-1378	Silicato de Cálcio	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$
5	01-083-1761	Magnesita	$\text{Mg(CO}_3\text{)}$
6	01-084-1616	Óxido de Cromo	Cr_2O_3
7	00-033-0248	Bentorita	$\text{Ca}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
8	01-070-1222	Cromato de Potássio	K_2CrO_4
9	00-037-1367	Cromato de Cálcio Hidratado	$\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	01-082-0537	Óxido de Cromo, Potássio e Sódio	$\text{K}_3\text{Na(CrO}_4\text{)}_2$

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Gráfico 1 – Resultados de DRX



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Inicialmente, na idade de 1 dia de cura, pode-se perceber que a amostra de referência resultou na presença de minerais comumente encontrados para pastas de cimento, como: etringita, portlandita, silicato de cálcio, calcita e magnetita. Nota-se que não foi possível identificar nenhum padrão característico de C-S-H.

A amostra Cr(III)–30% também obteve como resultado a presença desses minerais, porém, em todos os casos, a intensidade dos picos foi menor do que a da amostra de referência, o que pode inferir que há alterações nas quantidades dessas fases (GOBBO, 2009). Além disso, para esta amostra, foi observada a presença de picos característicos do próprio Cr_2O_3 , o que indica que parte do composto incorporado não participou de reações com produtos hidratados. Também foi identificado um pico que pode caracterizar a formação de um composto hidratado denominado “bentorita” cuja fórmula química é $\text{Ca}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, ou seja, evidenciando que parte do Cr incorporado pode ter reagido com os produtos hidratados do cimento Portland. Porém, nenhum dos autores da revisão sistemática da literatura apontou a presença deste composto em específico na análise de DRX. Por outro lado, retomando a afirmação de Lv *et al.* (2015), a reação entre Ca^{2+} , OH^- e Cr^{3+} , formadores da bentorita, reduz a quantidade de íons de Ca e hidróxido no material, o que pode explicar os picos com intensidades menores encontrados para os produtos de hidratação.

Em relação as amostras de Cr(VI), ressalta-se que foram de difícil interpretação, pois havia alguns picos de baixa intensidade que se confundiam com ruídos da análise, similar ao relatado por Bakhsi, Sarrafi e Ramezani pour (2019), além de não ter sido possível encontrar padrões que combinassem os picos característicos do composto com os picos do difratograma resultante da amostra.

Para a amostra de Cr(VI)–30% em 1 dia de cura foi possível notar que os picos da portlandita são inexistentes ou possuem a metade da intensidade dos picos das demais amostras. Também foi observada a presença de etringita, silicato de cálcio e calcita com intensidades de picos menores. Ainda, foram identificados picos característicos do próprio K_2CrO_4 , indicando que parte do composto não reagiu na amostra, além de um pico do composto chamado cromato de cálcio hidratado, cuja fórmula química é $\text{CaCrO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, o qual também foi encontrado nas amostras de Sinyoung *et al.* (2011), Wang e Wipulanandan (2000), Shatat, Ali e Tantawy (2015) e Bakshi, Sarrafi e Ramezani pour (2019). Por fim, foram identificados picos de óxido de cromo, potássio e sódio ($\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$), mostrando as reações do K na pasta de

cimento, elemento presente no composto de Cr analisado. Cabe destacar que um destes picos esteve sobreposto com um pico de calcita e silicato de cálcio e que este composto não foi encontrado por nenhum dos autores da Revisão Sistemática da Literatura, porém, estes autores utilizaram no máximo 6% de K_2CrO_4 nos materiais desenvolvidos e a análise aqui apresentada é referente à amostra contendo 30% do composto, resultando em uma concentração maior de K no meio.

Para a idade de 3 dias, a amostra de referência continuou apresentando os minerais característicos de pastas de cimento Portland, com exceção do C-S-H. Porém a intensidade dos picos de portlandita nesta idade foram maiores do que na idade de 1 dia de cura.

A amostra Cr(III)-30%, por sua vez, apresentou aos 3 dias de cura o mesmo comportamento que na idade de 1 dia de cura, ou seja, foi possível notar picos característicos dos minerais encontrados na amostra de referência, porém, ainda com intensidades menores. A intensidade dos picos se manteve similar à amostra de 1 dia. Nesta amostra, também foi possível notar o pico característico da “bentorita” encontrado anteriormente, além de picos característicos do Cr_2O_3 .

A amostra de Cr(VI)-30% apresentou aos 3 dias apenas picos de calcita, um pico de portlandita e um pico de silicato de cálcio similares à amostra de referência, sendo a maioria deles com intensidades menores. Porém, o pico onde foi observada a sobreposição de calcita e silicato de cálcio apresentou intensidade maior que a da referência. Neste pico em específico, também foi identificado o óxido de cromo, potássio e sódio, composto que também apresentou outro pico característico nessa amostra. Importante destacar que não foram observados picos característicos da etringita a partir desta idade. Também foi verificada a presença do K_2CrO_4 e um pico do cromato de cálcio hidratado que não havia sido identificado na amostra de 1 dia. Por outro lado, o pico do cromato de cálcio hidratado identificado anteriormente na idade de 1 dia não foi encontrado na amostra de 3 dias. Da mesma forma, um pico do óxido de cromo, potássio e sódio encontrado na amostra de 1 dia, não esteve presente na idade de 3 dias.

Em relação as amostras de 7 dias de idade de cura, a amostra de referência continuou apresentando picos da portlandita, etringita, calcita e silicato de cálcio. Assim como nas demais idades das amostras de referência, não foram observados picos de C-S-H.

A amostra de Cr(III)–30% aos 7 dias apresentou os mesmos minerais e picos das amostras de Cr(III)-30% de idades anteriores. Novamente, foi encontrado picos característicos da “bentorita” e de Cr_2O_3 .

Por fim, a amostra de Cr(VI)–30% aos 7 dias continuou apresentando picos de calcita, silicato de cálcio e portlandita. Também foi possível verificar os picos do cromato de cálcio hidratado e óxido de cromo, potássio e sódio (encontrados também na amostra de 3 dias), além do K_2CrO_4 .

A partir da análise desses resultados pôde-se verificar que a incorporação de Cr_2O_3 não afetou significativamente a formação de produtos hidratados do cimento Portland quanto comparado a amostra contendo K_2CrO_4 , visto que nas amostras de Cr(III) foi possível identificar picos de todos os compostos presentes na amostra de referência. Para os dois compostos de Cr foi possível observar que uma parte dos compostos não participou das reações de hidratação, visto que foram encontrados picos característicos dos próprios Cr_2O_3 e K_2CrO_4 .

Na amostra de Cr(III) os picos dos compostos hidratados foram similares à amostra de referência em todas as idades, apenas com menores intensidades, indo de encontro a conclusão de Hekal, Hashem e Amin (2010). Também foi verificado que o Cr_2O_3 esteve presente em todos os seus picos característicos e observou-se a possibilidade da formação da “bentorita”, composto hidratado de Cr e Ca. Não é possível afirmar com certeza a presença da “bentorita”, visto que o pico em que ela apareceu em todas as amostras possui características similares à um dos picos característicos da etringita. Porém, França (2019) cita que o Cr(III) pode ser retido pela etringita, o que pode estar relacionado aos picos sobrepostos encontrados nessa análise. Por fim, Gollmann (2013) cita que na presença de Cr(III) o processo de hidratação de C-S-H costuma acelerar e Paixão (2019) comenta que o Cr(III) é incorporado no interior desse produto de hidratação, porém, não foram observados picos de C-S-H na análise de DRX.

Já a amostra de Cr(VI)–30% apresentou interferências significativas nos compostos hidratados do cimento, sendo que alguns picos característicos destes não foram identificados nas amostras, tendo como exemplo a etringita. A etringita está relacionada ao início de pega do material e ao desenvolvimento da resistência inicial, ou seja, para o resultado da amostra em questão cujo pico da etringita não pode ser identificado, conclui-se que houve um atraso na hidratação e que a amostra refletirá em baixa resistência inicial. Além disso, Zhang, M. *et al.* (2020)

citam que o Cr(VI) tende a ser imobilizado através da troca iônica com a etringita. Também foram observados picos de um composto hidratado contendo Cr, chamado de cromato de cálcio hidratado ($\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Conforme Wang e Vipulanandan (2000), o aumento do teor de K_2CrO_4 reflete na diminuição dos picos de portlandita observados no DRX, visto que parte do Ca^{2+} reagiu com CrO_4^{2-} para formar o cromato de cálcio (CaCrO_4), retardando o processo de hidratação do cimento. Ainda, Zhang *et al.* (2020) também observaram picos de portlandita com menor intensidade nas amostras contendo este composto de Cr(VI). Os demais picos presentes nas amostras de Cr(VI) que também foram encontrados nas amostras de referência e Cr(III), apresentaram menores intensidades em comparação com as outras amostras. Por fim, foi possível identificar picos do óxido de cromo, potássio e sódio nas amostras de Cr(VI), evidenciando que o K presente no K_2CrO_4 também participou de reações durante o processo de hidratação.

Ressalta-se o fato de não ter sido encontrado C-S-H nas amostras, inclusive nas de referência. Wang e Vipulanandan (2000) e Bakhsi, Sarrafi e Ramezani pour (2019) não identificaram este mineral nas suas amostras de referência e contendo K_2CrO_4 , porém a análise foi realizada aos 28 dias de cura. Já Lv *et al.* (2015) analisaram suas amostras contendo Cr_2O_3 nas idades de 1 e 7 dias e também não citam a presença de C-S-H nas amostras de referência e nas contendo Cr. Porém, nenhum dos autores comenta sobre a motivação deste fato. Por outro lado, Menezes *et al.* (2009) citam que a não identificação do C-S-H em análises de DRX provavelmente se relaciona com a baixa cristalinidade do silicato formado. Angulo *et al.* (2004) e Rubert (2015) contribuem com a afirmação citando que a análise de DRX não detecta fases cristalinas que estejam presentes no material em concentrações menores que 5% e que o C-S-H não é detectável nesta análise por não formar fase cristalina.

Sendo assim, os resultados obtidos na DRX evidenciam que na amostra de Cr(III) os produtos de hidratação comuns do cimento Portland são encontrados em intensidades similares aos de referência, já na amostra de Cr(VI) houve interferência na formação dos produtos de hidratação. O Quadro 13 apresenta um resumo dos compostos identificados na análise de DRX.

Quadro 13 – Resumo resultados de DRX

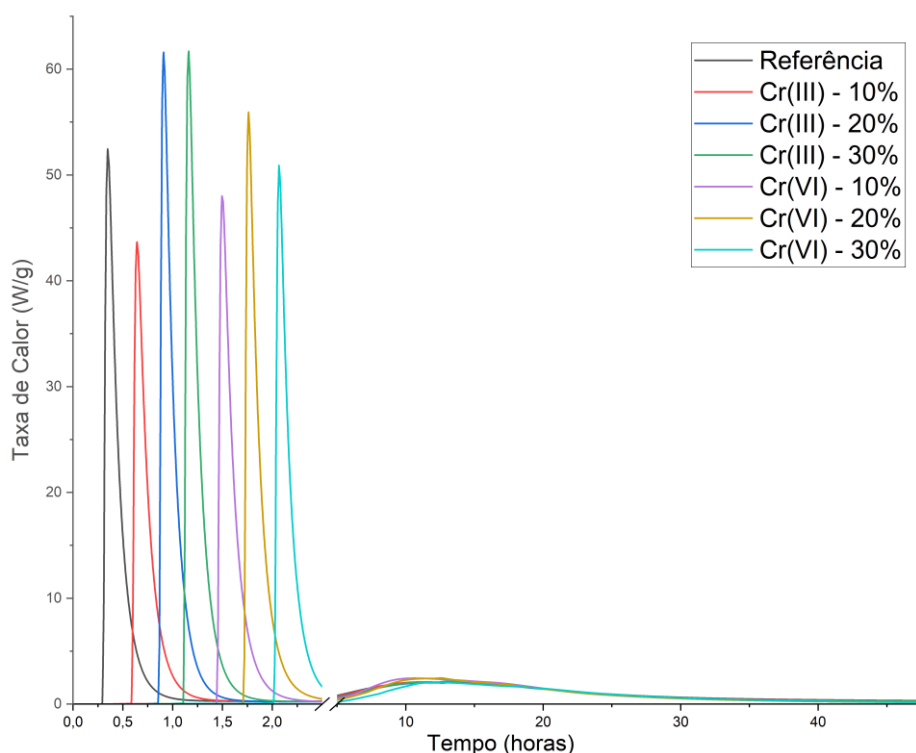
Idade (dias)	Composto	Picos identificados		
		Referência	Cr(III)-30%	Cr(VI)-30%
1	Portlandita	X	X	X
	Etringita	X	X	X
	Calcita	X	X	X
	Silicato de cálcio	X	X	X
	Magnesita	X	X	X
	Bentorita	-	X	-
	Óxido de cromo	-	X	-
	Cromato de potássio	-	-	X
	Cromato de cálcio hidratado	-	-	X
Óxido de cromo, potássio e sódio	-	-	X	
3	Portlandita	X	X	X
	Etringita	X	X	-
	Calcita	X	X	X
	Silicato de cálcio	X	X	X
	Magnesita	-	X	-
	Bentorita	-	X	-
	Óxido de cromo	-	X	-
	Cromato de potássio	-	-	X
	Cromato de cálcio hidratado	-	-	X
Óxido de cromo, potássio e sódio	-	-	X	
7	Portlandita	X	X	X
	Etringita	X	X	-
	Calcita	X	X	X
	Silicato de cálcio	X	X	X
	Magnesita	-	X	-
	Bentorita	-	X	-
	Óxido de cromo	-	X	-
	Cromato de potássio	-	-	X
	Cromato de cálcio hidratado	-	-	X
Óxido de cromo, potássio e sódio	-	-	X	

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

4.3 CALORIMETRIA

A apresentação e discussão dos resultados da análise de calorimetria das amostras produzidas atende ao objetivo específico “a”. O Gráfico 2 apresenta os picos de liberação de calor, considerando a taxa em mW/g, encontrados para as amostras durante as 72 horas (3 dias) de ensaio. Além disso, na Tabela 10 estão relacionadas as maiores taxas de liberação de calor encontradas nos dois picos presentes no Gráfico 2, relacionadas com o tempo em que as mesmas ocorreram.

Gráfico 2 – Taxa de calor liberado durante análise de calorimetria



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Tabela 10 – Picos de liberação de calor

Amostras	Pico I		Pico II	
	Taxa de calor liberado (mW/g)	Tempo (horas)	Taxa de calor liberado (mW/g)	Tempo (horas)
Referência	52,46	0,35	2,06	13,38
Cr(III)–10%	43,68	0,64	2,14	13,03
Cr(III)–20%	61,60	0,91	2,09	13,04
Cr(III)–30%	61,71	1,16	2,15	12,95
Cr(VI)–10%	48,02	1,49	2,45	10,60
Cr(VI)–20%	55,94	1,76	2,47	12,54
Cr(VI)–30%	50,91	2,07	2,04	12,39

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A partir do Gráfico 2, pode-se notar que todas as amostras apresentaram comportamento similar em relação à duração do pico de hidratação inicial (Pico I), tendo como duração aproximada 1 hora. Porém para o tempo de início do Pico I, pode-se notar que as amostras contendo Cr_2O_3 ou K_2CrO_4 iniciaram em atraso em comparação com a referência. O atraso do início do Pico I nas amostras contendo Cr, ou seja, atraso do início da hidratação, ocorreu seguindo a sequência: Cr(III)–10%, Cr(III)–20%, Cr(III)–30%, Cr(VI)–10%, Cr(VI)–20% e Cr(VI)–30%. Isso indica que a incorporação do menor teor de K_2CrO_4 , igual a 10%, já provoca um retardo da hidratação inicial maior do que a incorporação do maior teor de Cr_2O_3 , igual a 30%,

por exemplo. Ressalta-se que o retardo da hidratação inicial das amostras contendo K_2CrO_4 , em relação à referência, é de, no mínimo, 1,14 horas.

Em relação a taxa de calor liberado no Pico I, apenas as amostras Cr(III)-10%, Cr(VI)-10% e Cr(VI)-30% apresentaram taxas menores que a da amostra de referência. As taxas das amostras contendo Cr_2O_3 variaram entre uma redução de 16% (amostra Cr(III)-10%) e aumento de 17% (amostra Cr(III)-30%) da taxa de liberação de calor em comparação à amostra de referência. Já as amostras contendo K_2CrO_4 apresentaram variação entre redução de 8% (amostra Cr(VI)-10%) e aumento de 6% (amostra Cr(VI)-20%) na taxa de calor liberado em comparação com a referência.

Em comparação aos autores citados no Capítulo 2.5.3 nas amostras contendo Cr_2O_3 pôde-se verificar algumas similaridades. Stephan *et al.* (1999b) citam que a maior liberação de calor no Pico I na amostra com 0,5% de Cr_2O_3 ocorreu 10 minutos após a maior liberação de calor da amostra de referência. Nesta pesquisa também foi possível observar esse atraso, porém o atraso mínimo foi de 27 minutos na amostra Cr(III)-10%.

Já para K_2CrO_4 , Zhang *et al.* (2020), que citam que a incorporação deste composto provocou aumento das taxas de liberação de calor e atraso na ocorrência dos picos, assim como nos resultados obtidos nessa análise. Ainda, os mesmos autores citam que essas características ocorrem devido às reações entre Ca^{2+} e CrO_4^{2-} e $CaCrO_4$, Ca^{2+} e OH. O mesmo comportamento pôde ser observado nas amostras de Cr(VI) analisadas, também tendo sido encontrado o $CaCrO_4$ na análise de DRX, justificando o retardo na hidratação encontrado.

Na sequência, ocorreu o período de dormência (entre os Picos I e Pico II), o qual foi mais longo para a amostra de referência, seguida pelas amostras contendo 10%, 20% e 30% de Cr_2O_3 e por fim pelas amostras contendo 10%, 20% e 30% de K_2CrO_4 .

Para o Pico II, onde ocorre a pega e o aumento da resistência do material, pôde-se notar que nas amostras contendo Cr os picos de maior liberação de calor ocorreram antes do que na amostra de referência. As amostras Cr(III)-20% e Cr(VI)-30% apresentaram taxa de liberação de calor no Pico II similar à amostra de referência e as demais amostras contendo Cr obtiveram resultados de taxas de liberação de calor maiores que a da amostra de referência nesse pico. A única amostra que obteve menor liberação de calor que a referência nesse pico foi a

Cr(VI)-30%. As amostras contendo 10% e 20% de K_2CrO_4 apresentaram as maiores taxas de liberação de calor observadas.

O Pico II teve extensão similar para as amostras de referência e de Cr(III), incluindo o tempo de início e fim de liberação de calor. Já a amostra Cr(VI)-10% iniciou o segundo pico de hidratação com atraso de cerca de 1,5 horas, enquanto as amostras Cr(VI)-20% e Cr(VI)-30% iniciaram aproximadamente 2 horas depois das demais. Ainda, o tempo de fim do Pico II nas amostras de Cr(VI) ocorreu antes das demais amostras, sendo assim, resultando em um segundo pico de hidratação com extensão menor que as demais.

Benarchid et al. (2005) citam que as amostras contendo Cr_2O_3 tiveram liberação de calor inicial menor, seguido de um período de indução mais longo e taxas liberação de calor maior no Pico II, em comparação a referência. Porém, para as amostras de Cr(III) foram observadas taxas de liberação de calor inicial maiores (com exceção de Cr(III)-10%) e período de indução mais curto. Por outro lado, no Pico II, as taxas de liberação de calor foram maiores do que a de referência nas amostras de Cr(III), concordando com a conclusão dos autores. Lv et al. (2015) também citam que observaram um aumento do calor de hidratação, principalmente no Pico II, porém com período de indução mais longo. Ambos os autores de referência citam que o período de indução mais longo é típico de retardo no processo de hidratação, ocasionado por uma aceleração no início deste processo. Nas amostras de Cr(III) analisadas o início da hidratação já ocorreu com atraso, justificando os resultados diferentes dos demais autores.

A amostra Cr(VI)-20% foi a única contendo K_2CrO_4 que apresentou maior liberação de calor em ambos os picos analisados, mas todas as amostras de Cr(VI) mostraram atraso no processo inicial da hidratação referente ao Pico I enquanto as maiores taxas de liberação de calor do Pico II foram observadas em tempos menores que a de referência. As reações de formação do composto hidratado de $CaCrO_4$ podem justificar os resultados encontrados para calorimetria, sendo que este composto foi encontrado na análise de DRX.

4.4 TERMOGRAVIMETRIA

A apresentação e discussão dos resultados da análise de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das amostras produzidas atende parte do

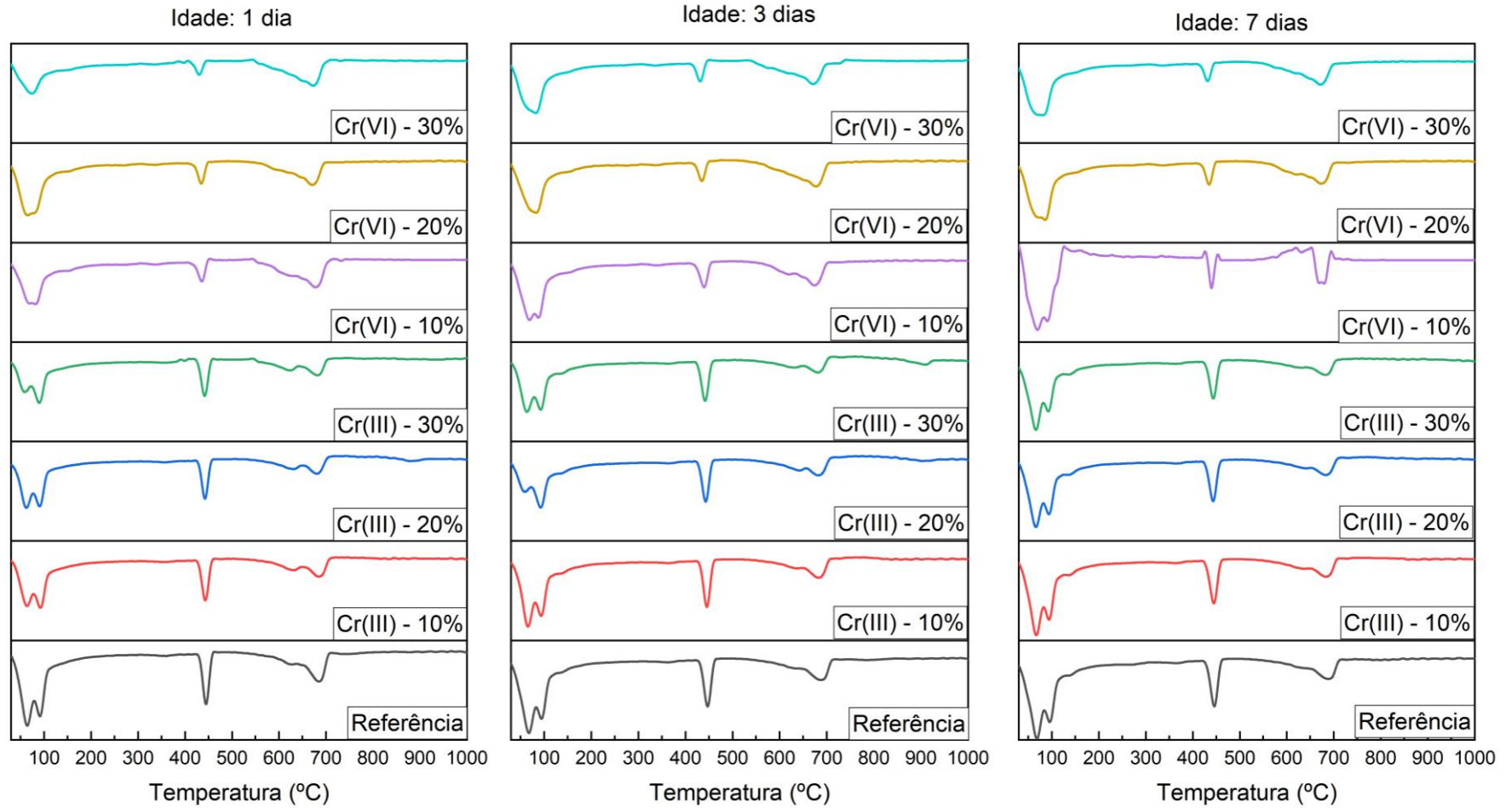
objetivo específico “b”. A Tabela 11, apresentada a seguir, mostra os valores de perda de massa obtidos da análise de TG para as amostras em todas as idades analisadas. Na sequência, o Gráfico 3 apresenta os resultados de DTG.

Tabela 11 – Resultados de perda de massa (TG)

Amostra	Perda de Massa (%)		
	Idade: 1 dia	Idade: 3 dias	Idade: 7 dias
Referência	22,45	26,53	29,93
Cr(III) – 10%	18,29	23,61	25,25
Cr(III) – 20%	16,28	19,43	22,85
Cr(III) – 30%	15,02	18,51	22,46
Cr(VI) – 10%	20,56	25,73	27,36
Cr(VI) – 20%	21,66	23,28	25,62
Cr(VI) – 30%	17,94	23,30	25,22

Fonte: Elaborada pela autora.

Gráfico 3 – Resultados de DTG



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Após análise dos resultados de TG/DTG, pôde-se notar que todas as amostras contendo compostos de Cr obtiveram perdas de massa menores que as amostras de referência em todas as idades. Também se observou que ao aumentar a idade de cura, a perda de massa de todas as amostras aumentou, indo de encontro com a afirmação de Parkash *et al.* (2010) de que com o aumento da taxa de hidratação do material, também ocorre o aumento da perda de massa. Apenas a amostra de Cr(VI)-20% obteve um comportamento similar à amostra de referência na idade de 1 dia de cura, já as demais amostras e idades resultaram em curvas diferentes, devido à perda de massa ter sido maior. Além disso, a amostra Cr(VI)-10% obteve um percentual de perda de massa similar à amostra de referência aos 3 dias de idade de cura.

Em relação às amostras contendo Cr₂O₃ foi possível observar que a amostra Cr(III)-10% teve maior perda de massa do que as amostras Cr(III)-20% e Cr(III)-30%, em todas as idades de cura. Ainda, as amostras de Cr(III)-30% obtiveram os menores percentuais de perda de massa em todas as idades, ao compará-las com as demais amostras com Cr₂O₃.

Para as amostras contendo K₂CrO₄, na idade de cura de 1 dia, verificou-se que a amostra Cr(VI)-20%, com percentual similar à amostra de referência da mesma idade, obteve maior perda de massa do que as amostras Cr(VI)-10% e Cr(VI)-30%. Já para as demais idades, a ordem se manteve com maior perda de massa inversamente proporcional ao teor de K₂CrO₄ incorporado, ou seja, maior perda de massa na amostra contendo 10% do composto, seguida pela amostra contendo 20% e da amostra contendo 30%. Aos 3 dias de idade de cura, as amostras Cr(VI)-20% e Cr(VI)-30% obtiveram o mesmo percentual de perda de massa.

Conforme Nazari e Riahi (2011), o aumento da perda de massa pode indicar que produtos de hidratação estão sendo formados mais rapidamente, ou seja, quando a perda de massa é menor infere-se que esses produtos não estejam se formando na mesma velocidade. Sendo assim, estes resultados vão de encontro com as demais análises realizadas, onde as amostras contendo os compostos de Cr sugerem um atraso no processo de hidratação principalmente nas amostras de Cr(VI), ocasionando, conseqüentemente, menor perda de massa nas amostras.

Porém, nota-se que as amostras de Cr(VI) tiveram perdas de massa geralmente maiores que as amostras de Cr(III), sendo que as demais análises

mostraram que ocorre um retardo maior na hidratação das amostras de Cr(VI) em comparação as amostras de Cr(III). Essa maior perda de massa nas amostras contendo Cr(VI) pode estar relacionada com a presença do cromato de cálcio (CaCrO_4) identificado nas análises de DRX, cujo ponto de fusão ocorre em temperaturas de 200 °C (NTP, 1992). Porém, não foi possível identificar um pico relacionado à esta decomposição na temperatura citada nas curvas de DTG que serão detalhadas a seguir, provavelmente devido à decomposição do CaCrO_4 ocorrer em temperaturas acima de 950 °C (HU *et al.*, 2018).

Com o gráfico de DTG, por sua vez, foi possível observar que todas as amostras em todas as idades de cura obtiveram o pico característico da evaporação de água em C-S-H, que ocorreu próximo da temperatura de 50 °C. Esse pico teve maior intensidade nas amostras de referência, em todas as idades analisadas. A amostra Cr(III)-10% na idade de 3 dias e as amostras Cr(III)-10%, Cr(III)-20%, Cr(III)-30% e Cr(VI)-10% na idade de 7 dias também obtiveram intensidades similares às de referência, porém, os picos resultantes foram sempre menores nestas amostras. Este pico também foi relatado por Zhang *et al.* (2020) em suas amostras.

Nas amostras de referência e amostras contendo Cr_2O_3 também foi possível verificar, em todas as idades de cura, o pico da desidratação da etringita, ocorrido próximo dos 100 °C, o qual foi observado por Duran *et al.* (2016) e Zhang *et al.* (2020). Esse pico também foi observado na amostra de Cr(VI)-10% nas idades de 3 e 7 dias de cura. Na idade de 1 dia de cura desta amostra, este pico está presente de forma menos intensa. Já na amostra Cr(VI)-20% é possível observar este pico, com menor intensidade, apenas nas idades de 1 e 7 dias. A amostra Cr(VI)-30%, por fim, não apresentou esse pico característico em nenhuma das idades de cura. Conforme o resultado da análise de DRX, foi possível identificar dois picos característicos da etringita na amostra Cr(VI)-30% apenas na idade de cura de 1 dia, com intensidades menores do que as encontradas nas amostras de referência e Cr(III)-30% nos mesmos picos. nas demais idades, não foram encontrados picos característicos da etringita nas amostras de Cr(VI)-30%. Sendo assim, é possível inferir que o pico da desidratação da etringita não foi identificado na análise de TG/DTG nas amostras contendo 30% K_2CrO_4 pois o composto de Cr(VI) dificultou a formação desse produto da hidratação. Isso pode indicar um atraso no processo de

hidratação da pasta de cimento, pois a etringita é um produto formado durante a hidratação nas idades iniciais do material.

Além disso, todas as amostras também mostraram o pico da decomposição da portlandita nos 450 °C, em todas as idades de cura. As amostras contendo Cr_2O_3 apresentaram resultado similar às amostras de referência neste pico, porém com intensidades menores. Já as amostras contendo K_2CrO_4 mantiveram o padrão de picos com metade da intensidade dos picos das referências, podendo ser observado através dos gráficos. Este pico também esteve presente na análise das amostras elaboradas por Zhang *et al.* (2020). O resultado para este pico vai de encontro com as informações da análise de DRX, onde a amostra de referência apresentou picos mais intensos característicos da portlandita, seguida da amostra contendo Cr_2O_3 , enquanto a amostra contendo K_2CrO_4 apresentou menos picos deste produto hidratado com intensidades ainda menores.

Foi observado um pico de baixa intensidade em todas as amostras próximo dos 650 °C, o qual, conforme Silva (2018), é característico da decomposição da dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Este mineral não foi identificado nas análises de DRX, provavelmente por estar presente na composição das amostras em baixa concentração (BAKHSI, SARRAFI E RAMEZANIANPOUR, 2019). Também não foi possível identificar o pico da desidratação desse mineral nas amostras de Cr(VI).

Por fim, foi identificado um pico próximo dos 700 °C, o qual, segundo Ferreira (2017), é característico da decomposição da calcita, processo chamado de descarbonatação. Para este pico, as amostras contendo K_2CrO_4 apresentaram picos mais intensos ou similares às amostras de referência, enquanto as amostras contendo Cr_2O_3 apresentaram picos menores. A análise de DRX apontou um pico característico da calcita na amostra de Cr(VI)-30%, em todas as idades de cura, com intensidades maiores que o mesmo pico encontrado na amostra de referência, indo de encontro com o resultado verificado através das curvas de DTG.

Sendo assim, com a análise de TG/DTG foi possível evidenciar que as amostras de Cr(III) possuem picos características da desidratação de todos os principais produtos de hidratação do cimento Portland também encontrados nas amostras de Referência, porém sempre com intensidades menores, sugerindo um atraso no processo de hidratação. Já as amostras de Cr(VI) resultaram em um retardo na hidratação maior, visto que não foi possível identificar todos os picos característicos dos produtos de hidratação encontrados para as demais amostras.

Essas conclusões vão de acordo com as conclusões da análise de calorimetria, onde verificou-se que a presença de Cr retarda a velocidade do processo de hidratação, sendo o Cr(VI) causador de um retardo maior do que o Cr(III).

4.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

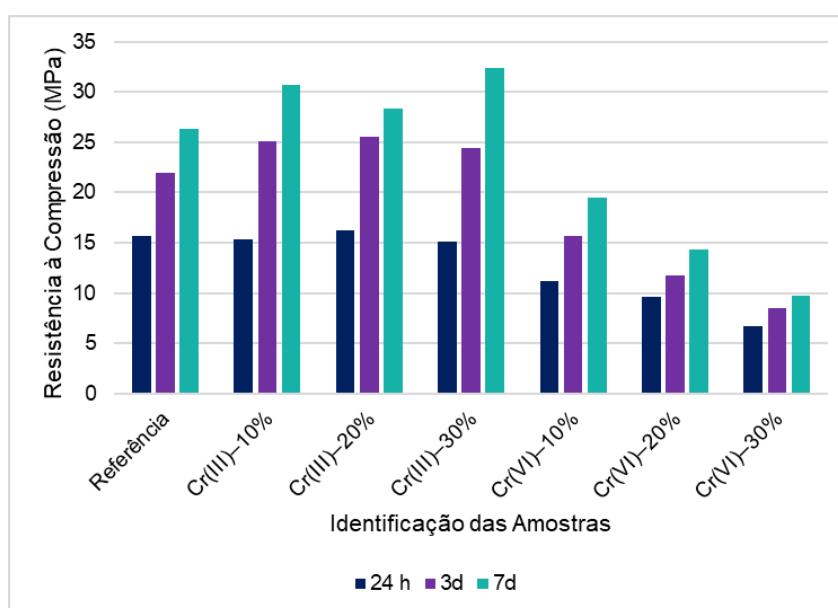
A apresentação e discussão dos resultados da análise de Resistência à Compressão das amostras produzidas atende ao objetivo específico “c”. O resultado da média encontrada para cada traço em cada idade está apresentado na Tabela 12 e no Gráfico 4, considerando todas as 10 amostras por traço e por idade.

Tabela 12 - Resultado de Resistência à Compressão

Identificação	Resistência à Compressão (MPa)		
	24 horas	3 dias	7 dias
Referência	15,62	21,96	26,35
Cr(III)-10%	15,28	25,10	30,73
Cr(III)-20%	16,26	25,48	28,34
Cr(III)-30%	15,09	24,36	32,33
Cr(VI)-10%	11,13	15,62	19,43
Cr(VI)-20%	9,62	11,72	14,37
Cr(VI)-30%	6,74	8,53	9,69

Fonte: Elaborada pela autora.

Gráfico 4 – Resultado de Resistência à Compressão



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Para todos os traços foi possível observar o ganho de resistência à compressão ao longo das idades de cura, comportamento já esperado. As pastas contendo K_2CrO_4 apresentaram os menores valores em comparação com as demais e verificou-se que a resistência à compressão das amostras contendo Cr_2O_3 foram elevadas, inclusive maiores que a da referência para a amostra Cr(III)-20% em todas as idades de cura e para as amostras Cr(III)-10% e Cr(III)-30% nas idades de 3 e 7 dias. Um fator que pode estar auxiliando nesse aumento da resistência à compressão é a granulometria fina, igual a $2,12\ \mu m$, do Cr_2O_3 que causa um efeito *filler* no material produzido. O efeito *filler* ocorre pelo preenchimento dos vazios de empacotamento, poros capilares e gel, diminuindo a porosidade do sistema e, conseqüentemente aumentando a resistência à compressão (ROMANO *et al.*, 2008). Nazari e Hiari (2011) citam que nas suas amostras contendo Cr_2O_3 o composto auxiliou no aumento da densidade do material por reduzir o volume dos poros.

O resultado da resistência à compressão das amostras contendo K_2CrO_4 vão de encontro com os resultados encontrados por Wang e Vipulanandan (2000), os quais citam redução de até 44% nas amostras contendo de 0,5% a 5% do composto de Cr em relação as amostras de referência. No presente trabalho, a média de redução encontrada, em relação à referência, para a incorporação de 20% de K_2CrO_4 também foi de 44%, enquanto na incorporação de 10% de K_2CrO_4 houve redução média de 28% e na incorporação de 30% de K_2CrO_4 a média de redução da resistência à compressão foi de 60%.

Shatat, Ali e Tantawy (2015) também citam a redução desta propriedade em amostras contendo K_2CrO_4 , principalmente nas idades iniciais, visto que essa incorporação afeta a formação de poros na amostra. Porém, para esses autores, na análise de 1 dia de idade de cura, as amostras obtiveram resistências entre 28 e 43 MPa, valores altos em comparação à maior resistência encontrada nessa idade, igual a 11,13 MPa, obtida na amostra Cr(VI)-10% deste trabalho. Zhang *et al.* (2020), por sua vez, verificaram aumento da resistência à compressão nas amostras contendo K_2CrO_4 na idade inicial de 3 dias de cura, ocorrendo uma leve redução aos 180 dias. Na idade inicial de 3 dias de cura, estes autores obtiveram resistências entre 8 e 15 MPa, faixa similar à observada no presente estudo.

Em relação ao Cr_2O_3 , Sinyoung *et al.* (2011) citam que as amostras de referência obtiveram valores maiores que as demais amostras em todas as idades analisadas, porém, ressalta-se que foram analisadas amostras de argamassa. Já

nos resultados obtidos neste trabalho foi possível observar o contrário, ou seja, a resistência à compressão das amostras contendo Cr_2O_3 foi maior que as da referência. Nazari e Riahi (2011) possuem resultado semelhante, pois também verificaram valores maiores de resistência à compressão nas amostras de concreto contendo Cr_2O_3 , citando que houve consumo rápido de portlandita formada nas idades iniciais de cura nas amostras contendo este composto de Cr. Porém, os autores utilizaram nano partículas do composto. Estes autores encontraram resistências entre 27 e 30 MPa para as amostras contendo Cr_2O_3 aos 7 dias de idade de cura, faixa similar aos resultados do presente trabalho (entre 28,34 e 32,33 MPa).

O resultado para esta análise em comparação com a NBR 7215 (ABNT, 2019) é apresentado na Tabela 13, onde estão destacadas as amostras que obtiveram Desvio Relativo Máximo (DRM) maior que 6% e, por isso, seriam desconsiderados conforme a normativa. Porém os ensaios não foram repetidos, visto que a NBR 7215 (ABNT, 2019) trata-se de um método de determinação da resistência à compressão do cimento Portland em argamassa, então não se aplica diretamente às pastas de cimento, assim como as dimensões dos corpos de prova exigidos pela norma diferem-se das dimensões dos corpos de prova elaborados nesta pesquisa. Além disso, devido ao fato de as dimensões dos corpos de prova elaborados terem sido reduzidas já era esperado que, ao comparar os valores em adaptação à NBR 7215 (ABNT, 2019), os resultados apresentassem grandes variações.

Tabela 13 – Resultado de resistência à compressão em analogia à NBR 7215 (ABNT, 2019)

Identificação	Resistência à Compressão (MPa)		
	24 horas	3 dias	7 dias
Referência	14,30	23,26	22,34
Cr(III)–10%	15,89	26,51	30,50
Cr(III)–20%	13,48	26,88	24,86
Cr(III)–30%	15,36	28,21	35,06
Cr(VI)–10%	12,13	15,80	19,94
Cr(VI)–20%	7,91	10,66	13,99
Cr(VI)–30%	7,64	8,77	10,15

Fonte: Elaborada pela autora.

Por fim, os resultados de resistência à compressão também passaram por análise estatística e na primeira análise com o teste de Shapiro-Wilk o resultado mostrou que a maioria dos grupos apresenta normalidade dos resultados, porém os seguintes grupos apresentam valor “*p*” menor que 0,05, não sendo consideradas séries amostrais com distribuição normal:

- a) Referência – 24 horas;
- b) Cr(III)–30% - 3 dias;
- c) Cr(VI)–30% - 3 dias;
- d) Cr(III)–30% - 7 dias; e
- e) Cr(VI)–30% - 7 dias.

Devido a este primeiro resultado, foi realizado o teste não paramétrico de Mann-Whitney. Os resultados obtidos estão apresentados no

Quadro 14 onde percebe-se que, estatisticamente, não houve diferenças significativas entre as médias de resistência à compressão das amostras de referência com as amostras contendo 10% e 20% de Cr₂O₃ em todas as idades de cura analisadas. Por outro lado, as demais apresentaram diferenças estatisticamente significativas.

Quadro 14 – Resultados do teste de Mann-Whitney para resistência à compressão

Idade de Cura	Há diferenças significativas entre as amostras?		
	24 h	3 dias	7 dias
Ref – Cr(III)-10%	Não	Não	Não
Ref – Cr(III)-20%	Não	Não	Não
Ref – Cr(III)-30%	Não	Sim	Sim
Ref – Cr(VI)-10%	Sim	Sim	Sim
Ref – Cr(VI)-20%	Sim	Sim	Sim
Ref – Cr(VI)-30%	Sim	Sim	Sim

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Com isso, pôde-se concluir que a incorporação de até 20% de Cr₂O₃ apresentou resultados similares aos de referência no parâmetro de resistência à compressão, enquanto a incorporação de 30% deste mesmo composto afeta a resistência à compressão em idades superiores a 24 horas. Já a incorporação de K₂CrO₄ faz com que os resultados de resistência à compressão não sejam similares à amostra de referência.

Ainda, as amostras de Cr(III) apresentaram resistências maiores do que as de referência aos 3 dias de cura, porém similares. O processo de hidratação analisado por calorimetria também apresentou semelhanças entre as amostras até essa idade,

assim como na análise de DRX da amostra de Cr(III) os produtos de hidratação comuns do cimento Portland são encontrados em intensidades similares aos de referência. Já para as amostras de Cr(VI), a resistência à compressão foi menor do que os resultados da referência aos 3 dias e na calorimetria foi possível observar que nessa idade já ocorria um retardo da hidratação, justificando uma resistência menor. Ainda, a resistência à compressão da amostra Cr(VI)-30% aos 3 e 7 dias é justificada pelo resultado de DRX e TG, onde não foram encontrados picos característicos etringita, produto da hidratação responsável pela resistência inicial. Conforme Neville (2016) e Metha e Monteiro (2014), o Pico II da calorimetria representa a formação da etringita e o aumento da resistência, ou seja, tendo liberado menor taxa de calor, a amostra de Cr(VI)-30% possui menor quantidade de etringita em sua composição e, conseqüentemente, apresentou menor resistência à compressão. Por fim, ressalta-se novamente que, conforme Paixão (2019), as reações de hidratação podem influenciar o resultado da resistência do material estabilizado e solidificado, tendo os resultados se conectado.

Sendo assim, o resultado desta pesquisa mostrou que ambos os compostos de Cr provocam retardo no processo de hidratação do cimento Portland, indo de encontro com as conclusões de Hekal, Hashem e Amin (2010), Benarchid *et al.* (2005), Sinyoung *et al.* (2011), Wang e Wipulanandan (2000) e Zhang, S. *et al.* (2020). Outros autores como Lv *et al.* (2015), Parkash *et al.* (2010) e Stephan *et al.* (1999b) também evidenciaram o retardo no processo de hidratação do cimento Portland, porém, para adições acima de 2,5% dos compostos.

5 CONCLUSÃO

Para a mitigação de impactos ambientais decorrentes da destinação final de resíduos perigosos contendo o metal Cr é importante a realização de pesquisas em busca de alternativas sustentáveis, como a aplicação da técnica de Estabilização por Solidificação (E/S) de resíduos em matrizes de cimento Portland. Sendo assim, a partir deste estudo, foi possível verificar a interferência da incorporação de um composto de Cr trivalente insolúvel (Cr_2O_3) e de um composto de Cr hexavalente solúvel (K_2CrO_4) na formação dos produtos hidratados de pastas de cimento Portland. O resumo do que foi concluído a partir dos resultados encontrados é apresentado a seguir:

- O pH das pastas aumenta com a presença dos compostos de Cr, em comparação à referência, sendo que os maiores valores de pH foram encontrados nas amostras contendo K_2CrO_4 , devido às reações que ocorrem com compostos de Cr(VI) e os produtos hidratados do cimento Portland, além disso, o pH das amostras contendo K_2CrO_4 aumentou proporcionalmente à adição do composto, porém nas amostras contendo Cr_2O_3 não foi observado esse aumento proporcional, pois a amostra Cr(III)-20% resultou em pH maior do que a amostra de Cr(III)-30% nas idades de 1 e 7 dias;
- As amostras contendo Cr_2O_3 apresentaram picos característicos dos produtos de hidratação do cimento no DRX similares aos das amostras de referência, porém com intensidades menores, demonstrando que, mesmo com um retardo na hidratação, os produtos hidratados se desenvolveram, enquanto as amostras contendo K_2CrO_4 reduziram significativamente a intensidade dos picos destes produtos no DRX, sendo que alguns não puderam ser observados (em especial a etringita), concluindo que houve retardo significativo na hidratação da pasta de cimento Portland;
- No DRX da amostra contendo Cr_2O_3 foi possível identificar picos da bentorita ($\text{Ca}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), enquanto na amostra contendo K_2CrO_4 foi possível identificar picos do cromato de cálcio hidratado ($\text{CaCrO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) e do óxido de cromo, potássio e sódio ($\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$),

mostrando as reações do Cr e, para o segundo composto, do K na pasta de cimento;

- No estudo do calor de hidratação foi possível verificar que a presença dos compostos de Cr causa retardo no processo da hidratação, principalmente nas amostras de K_2CrO_4 ;
- Quanto maior o teor de adição dos compostos de Cr, maior é o retardo no tempo de início da hidratação da pasta de cimento Portland, sendo que a adição do menor teor de K_2CrO_4 (10%) já provoca um retardo no início do processo de hidratação da pasta de cimento Portland maior do que o retardo encontrado para a adição do maior teor de Cr_2O_3 (30%);
- A perda de massa das amostras contendo os compostos de Cr foi menor do que a da referência, sendo as amostras com adição de Cr_2O_3 resultando nas menores perdas de massa;
- Os picos de decomposição dos produtos hidratados do cimento Portland puderam ser identificados nas amostras contendo Cr_2O_3 , porém, em menores intensidades do que os da referência, enquanto as amostras de K_2CrO_4 não apresentaram esses picos em todas as amostras analisadas (em especial da etringita);
- A amostra com adição de 10% de K_2CrO_4 apresentou os picos de decomposição de todos os produtos conforme a amostra de referência, porém na adição de 20% não foi possível observar o pico de decomposição da etringita aos 3 dias de cura e na adição de 30% não foi possível visualizar esse pico em nenhuma idade, ou seja, evidenciando que quanto maior o teor de K_2CrO_4 maior será a interferência na formação de produtos hidratados do cimento Portland;
- A resistência à compressão das amostras contendo K_2CrO_4 foi menor do que das demais amostras, enquanto a incorporação de Cr_2O_3 apresentou as maiores resistências maiores, inclusive maiores que as da referência, no geral, podendo estar relacionada com o efeito *filler* da granulometria do Cr_2O_3 utilizado, visto que nas demais análises foi verificado um atraso no processo de hidratação do cimento Portland, além disso, quanto maior a adição de K_2CrO_4 na pasta, menor foi a

resistência à compressão, enquanto as amostras de Cr_2O_3 não apresentaram um padrão conforme os teores adicionados.

A partir dos resultados mencionados, pode-se concluir que a E/S destes compostos de Cr pode estar ocorrendo dentro da pasta de cimento, visto que foi possível identificar compostos hidratados contendo tanto Cr(III) quanto Cr(VI), ou seja, ocorreu a reação entre os produtos da hidratação do cimento Portland com o metal de Cr. Porém, para confirmação dessa conclusão, deve-se realizar outras análises de viabilidade ambiental, como testes de solubilização e lixiviação.

A valência e a solubilidade em água do Cr(VI) interferem no processo de hidratação, pois foi observado que o metal causou maior retardo no processo de hidratação da pasta de cimento Portland e dificultou a formação de produtos hidratados. Por outro lado, os produtos hidratados do cimento Portland das amostras contendo o composto de Cr(III) insolúvel em água estiveram presentes com similaridade aos produtos da referência e a resistência à compressão foi inclusive superior.

Foi possível observar que o aumento do teor de K_2CrO_4 adicionado provoca o aumento do retardo da hidratação e interferência na formação de produtos hidratados da pasta de cimento Portland, enquanto nas amostras de Cr_2O_3 não houve um padrão relacionado ao aumento do teor adicionado. A adição de até 30% dos compostos de Cr permitiu a visualização do retardo do processo de hidratação e a formação de compostos hidratados contendo o metal.

Desta forma, conclui-se neste estudo, do ponto de vista da viabilidade técnica, que a utilização de compostos de Cr(VI) solúveis em água, como o K_2CrO_4 , em materiais de cimento Portland não é recomendada, devido ao atraso no processo de hidratação e baixa resistência mecânica. Enquanto isso, a aplicação de E/S para resíduos contendo compostos de Cr(III) insolúveis, como o Cr_2O_3 , pode ser uma opção interessante como alternativa sustentável para tratamento destes resíduos, desde que análises complementares sejam realizadas para garantir a segurança ambiental e humana. Sugere-se que sejam realizadas análises de solubilização e lixiviação.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). **Toxicological profile for chromium**. Atlanta, U.S. 2012.

AGOSTINHO, Livia Borba *et al.* Análise calorimétrica de pastas de cimento Portland contendo polímero superabsorvente (SAP) e nanopartículas de sílica (NS). **Revista Matéria**, v. 25, n. 4, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Panorama do coprocessamento 2019**: Ano base 2017. São Paulo, SP: ABCP, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 10004**: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 16697**: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 7215**: Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ÂNGULO, Sérgio C. *et al.* Caracterização de agregados de resíduos de construção e demolição reciclados separados por líquidos densos.

BASTOS, Arthur Paulo Ozelame. **Análise da influência de aditivos superplastificantes no comportamento de pastas de cimento Portland com e sem adição de fíler calcário**. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia Civil) – UFRGS, Porto Alegre, 2016.

BAKHSI, Nematollah. SARRAFI, Amir. RAMEZANIANPOUR, Ali Akbar. Immobilization of hexavalent chromium in cement mortar: leaching properties and microstructures. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 20829-20838, 2019.

BENARCHID, M. Y. *et al.* Formation and hydraulic behavior of chromium–phosphorus doped calcium sulfoaluminate cement. **Thermochemica Acta**, v. 433, p. 183-186, 2005.

BISWAL, Sudansu Sekhar *et al.* Entrapment of chromium in cement with waste material. **Materials Today: Proceedings**, v. 35, p. 112-117, 2021.

BRASIL. Decreto nº 9.315, de 20 de março de 2018. Regulamenta a Lei nº 11.762, de 1º de agosto de 2008, que fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares. **Diário Oficial da União**, 2018.

BREHM, Feliciane Andrade. **Adição de óxido de zinco (ZnO) em pastas de cimento visando viabilizar a reciclagem de pós de aciaria elétrica (PAE) na construção civil**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM) – UFRGS, Porto Alegre, 2004.

BREHM, Feliciane Andrade *et al.* Análise da estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cimento Portland e de cerâmica vermelha para a utilização na construção civil. **Ambiente Construído**, v. 13, n. 2, p. 15-27, 2013.

BREHM, Feliciane Andrade *et al.* Oxide zinc addition in cement paste aiming electric arc furnace dust (EAFD) recycling. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 172-182, 2017.

CHANDLER, J. *et al.* Chapter I: Introduction. **Cochrane Handbook for Systematic Reviews of Interventions**, v. 6.2, 2021.

CHEN, Q. Y. *et al.* Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation: a review. **Waste Management**, v. 29, p. 390-403, 2009.

CONNER, Jesse R. **Chemical fixation and solidification of hazardous wastes**. 1. ed. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 357 de 17 de março de 2005**: Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009**: Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, 2011.

CRUZ, Daniele Caroline Fonseca da. **Espectroscopia micro-raman e MEV/EDS aplicados a minerais do craton São Francisco: evidência da formação da pirlita mediada biogenicamente e suas conexões com a origem da vida**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UFSCar, São Carlos, 2019.

DITTÃO, Helen Cristiane Alvim. **Quantificação de cromo em lodo galvânico**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – FEMA, Assis, 2011.

DURAN, A. *et al.* Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 1-15, 2016.

ESTOKOVA, Adriana. PALASCAKOVA, Lenka. KANUCHOVA, Maria. Study on Cr(VI) leaching from cement and cement composites. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 15, n. 4, 2018.

FAVERO, Bruno Matheus. **Remoção de cromo de efluente galvânico através de eletrocoagulação e reuso do lodo como pigmento inorgânico**. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Aspectos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2020.

FELCMAN, Judith. **Elementos químicos importantes para a vida: I – Cromo**. 1. ed. São Paulo: Rebizzi S/A Gráfica e Editora, 1980.

FERREIRA, Eduardo Gurzoni Alvares. **Modelagem descritiva do comportamento do cimento Portland em ambiente de repositório para rejeitos radioativos**. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – IPEN, São Paulo, 2017.

FRANÇOZO, Mariana de Oliveira. **Influência do pH na liberação de íons metálicos em pastas cimentícias contendo finos com potencial adsorptivo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UFSC, Florianópolis, 2019.

FRÖHLICH, Jéssica. **Uso de resíduo cerâmico em cimentos ternários tipo LC³: Estudo dos produtos da hidratação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UNISINOS, São Leopoldo, 2019.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – USP, São Paulo, 2009.

GOLLMANN, Maria Angélica Cardoso. **Estudo da solidificação/estabilização de Pb, Ni, Mn e Cr em matrizes de argamassa: uso de crisotilas e zeólita A como potenciais aditivos pozolânicos**. Tese (Doutorado em Química) – UFRS, Porto Alegre, 2013.

HEKAL, Elisa E. HASEHM, F. S. AMIN, M. S. Chromium (III) immobilization and its influence on C₃S hydration. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management**, v. 14, n. 4, 2010.

HU, Hongyun *et al.* Further insight into the formation and oxidation of CaCr₂O₄ during solid fuel combustion. **Environmental Science & Technology**, p. 2385-2391, 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa trimestral do couro**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/todos-os-produtos-estatisticas/9214-pesquisa-trimestral-do-couro.html?=&t=destaques>. 2022.

IVANOV, Raphael Coelli. **Influência do dicromato de potássio no comportamento do cimento aluminoso visando o processo de S/E de resíduos contendo cromo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – UTFPR, Pato Branco, 2013. Disponível em: http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/650/1/PB_PPGTP_M_Ivanov%2c%20Raphael%20Coelli_2013.pdf. Acesso em: 27 jul. 2021.

KAN, Li-Li. SHI, Hui-Sheng. Study on the properties of chromium residue-cement matrices (CRCM) and the influences of superplasticizers on chromium(VI)-immobilising capability of cement matrices. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 913-919, 2009.

KONG, Xiangke *et al.* Leaching behaviors of chromium(III) and ammonium-nitrogen from a tannery sludge in north China: comparison of batch and column investigations. **Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 6003, 2020.

LEDESMA, E. F. *et al.* The role of pH on leaching of heavy metals and chlorides from electric arc furnace dust in cement-based mortars. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 365-375, 2018.

LI, Xiangguo *et al.* Stabilization/solidification on chromium (III) wastes by C₃A and C₃A hydrated matrix. **Journal of Hazardous Materials**, v. 268, p. 61-67, 2014.

LIU, Cheng. ZHANG, Mingzhong. Effect of curing temperature on hydration, microstructure and ionic diffusivity of fly ash blended cement paste: A modeling study. **Construction and Building Materials**, v. 297, 2021.

LV, Yang *et al.* Stabilization of Cr(III) wastes by C₃S and C₃S hydrated matrix: comparison of two incorporation methods. **Materials and Structures**, v. 49, p. 3109-3118, 2015.

MACIEL, Elenize Ferreira. **Avaliação da lixiviação de cromo em monólito de concreto por imersão e irrigação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UNISINOS, São Leopoldo, 2015.

MACIEL, Elenize Ferreira. **Método para a Avaliação de Lixiviação e Solubilização em Materiais de Construção Civil**: Estudo de Cromo Hexavalente em Concretos. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – UFRGS, Porto Alegre, 2022. Trabalho inédito não publicado.

MAHEDI, Masrur. CETIN, Bora. Leaching of elements from cement activated fly ash and slag amended soils. **Chemosphere**, v. 235, p. 565-574, 2019.

MEHTA, P. Kumar. MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto**: Microestrutura, Propriedades e Materiais. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MENEZES, R. R. *et al.* Reciclagem de resíduos da construção civil para produção de argamassas. **Cerâmica**, v. 55, p. 263-270, 2009.

MINISTÉRIO DA SAÚDE (MS). **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021**: Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2021.

MIRANDA FILHO, Adalberto Luiz *et al.* Cromo hexavalente em peixes oriundos da Baía de Sepetiba no Rio de Janeiro, Brasil: uma avaliação de risco à saúde humana. **Ambi-Agua**, v. 6, n. 3, p. 200-209, 2011.

MOREIRA, Patrícia Alves. BUENO, Silvia Messias. Presença de cromo hexavalente na água potável. **Corpus Hippocraticum**, v. 1, n. 1, 2019.

MOURA, Alexandre Amado de. **Argamassa com substituição parcial do cimento por resíduos industriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – UTFPR, Londrina/PR, 2018. Disponível em: <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/3760>. Acesso em: 08 mai. 2021.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH). **Workplace safety and health topics: chromium**. EUA, 2019. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/chromium/default.html>. Acesso em: 10 set. 2021.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM (NTP). **National Toxicology Program Chemical Repository Database**. EUA, 1992.

NAZARI, Ali. RIAHI, Shadi. The effects of Cr₂O₃ nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. **Materials and Science Engineering A**, v. 528, p. 1173-1182, 2011.

NERGIS, Dimitriu Doru Burduhos *et al.* XDR and TG-DTA study of new álcali activated materials based on fly ash with sand and glass powder. **Materials**, v. 13, n. 343, 2020.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2016.

NOCUN-WCZELIK, W. Calorimetric studies of cementitious materials – Chromium interaction. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 1147-1152, 1997.

NOGUEIRA, Josiane Ramos. **Estudo de viabilidade para produção de blocos para construção civil a partir da cinza volante residual de um reator de leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Arquitetura, Urbanismo e Tecnologia), USP – São Paulo, 2011.

NOGUEIRA, Gabriella Elisa Silva *et al.* A geração de resíduos sólidos por curtumes e alternativas de tratamento e reuso. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**, v. 6, n. 1, p. 51-70, 2018.

OLIVEIRA, Fabio Luiz Vieira de *et al.* Exposição potencial a baixas doses de cromo por via oral e mortalidade por câncer de estômago na população do interior do Estado de São Paulo, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 37, n. 4, 2021.

PAIXÃO, Josinadja de Fátima Ferreira da. **Modelagem do Processo de Difusão de Metais Pesados Presentes em Resíduos após o tratamento de Estabilização por Solidificação (E/S)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFCG, Campina Grande, 2019. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/8884>. Acesso em: 01 mai. 2021.

PARKASH, R. *et al.* Effect of chromium addition on the kinetics of hydration of dicalcium silicate phase. **Advances in Cement Research**, v. 22, n. 2, p. 81-89, 2010.

PERON, Aurea Beatriz. **Encapsulamento do cromo proveniente do lodo de curtume, em matrizes de cimento, visando a resistência mecânica à compressão e os limites de lixiviação e solubilização**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, São Paulo, 2008.

PERUZZO, Francisco Miragaia. CANTO, Eduardo Leite do. **Química na abordagem do cotidiano**. 4 ed. São Paulo: Editora Moderna, 2006.

REZENDE, Mariana Felicetti. **Uso de cinza de bagaço de cana-de-açúcar em cimento portland como mecanismo de desenvolvimento limpo**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Ouro Preto, 2016. Disponível em: https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/6981/1/TESE_UsoCinzaBaga%C3%A7o.pdf. Acesso em: 05 abr. 2021.

RIBEIRO, Elizete Maria Possamai *et al.* Experimental study of the impact of the chrome from high energetic efficient fertilizers on the soil. **Ibero-American Journal of Environmental Science**, v. 7, n. 2, 2016. SANTOS, Leandro Bruno. A indústria de cimento no Brasil: origens, consolidação e internacionalização. **Revista Sociedade & Natureza**, v. 23, n. 1, p. 77-94, 2011.

ROCHA, Sônia Denise Ferreira; LINS, Vanessa de Freitas Cunha; SANTO, Belinazir Costa do Espírito. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 1, p. 1-10, jan/mar 2011.

ROMANO, R. C. O. Influência da técnica de dispersão nas propriedades de sílica ativa. **Cerâmica**, v. 54, p. 456-461, 2008.

RUBERT, Sílvia. **Contribuição ao estudo de cimentos supersulfatados: formulação e mecanismos de hidratação**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – UTFP, Pato Branco, 2015. Disponível em: http://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/1242/1/PB_PPGTP_M_Rubert%2c%20S%2c%adlvia_2015.pdf. Acesso em: 13 nov. 2022.

SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ZAJAC, M. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, 2015.

SHATAT, M. R. A.; ALI, Gomaa A. M.; TANTAWY, M. A. Hydration Characteristics and Immobilization of Cr (VI) in Slag Cement-CKD Pastes under Hydrothermal Treatment. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science**, p. 1013-1019, 2015.

SILVA, Poliana Pinheiro da. BRITO, André Luiz Fiquene de. JOVELINO, Josevânia Rodrigues. Immobilization of chromium in cement matrices after treatment by stabilization/solidification of solid chemical residues. **Holos Environment**, v. 21, n. 1, p. 67-88, 2020.

SILVA, Raphael Baldusco da. **Reidratação de cimento de alto forno: análise e otimização por técnicas combinadas de caracterização**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – USP, São Paulo, 2018. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3146/tde-20092018-091223/publico/RaphaelBalduscodaSilvaCorr18.pdf>.

SILVA, Renato F. da. A difração de raios X: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. **Revista Processos Químicos**, v. 14, n. 27, p. 73-82, 2020.

SINYOUNG, Suthatip *et al.* Chromium behavior during cement-production processes: A clinkerization, hydration, and leaching study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, p. 296-305, 2011.

SCRIVENER, Karen. SNELLINGS, Ruben. LOTHENBACH, Barbara. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1. ed. Nova York: CRC Press, 2016.

SCRIVENER, Karen. NONAT, André. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 651-655, 2011.

STEPHAN, D. *et al.* Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part I. C₃S. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 545-522, 1999a.

STEPHAN, D. *et al.* Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part II. C₃A and C₄AF. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 651-657, 1999b.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA). **Method 9045D: Soil and waste pH**. Washington, USA. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9045d.pdf>.

VASCONCELOS, Sarah Denise *et al.* Avaliação do uso de cinzas de carvão mineral produzidas em usina termelétrica na construção de pavimentos. **Revista Transportes**, v. 27, n. 2, p. 73-89, 2019.

WALKER, R.; PAVÍA, S. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes. **Materials and Structures**, v. 44(6), p. 1139–1150, 2011.

WANG, S. VIPULANANDAN, C. Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 385-389, 2000.

ZHANG, Mingtao *et al.* Understanding the binding and leaching of Cr(VI) in calcium aluminate cement based solidified/stabilizes pastes. **Construction and Building Materials**, v. 262, 2020.

ZHANG, Shiyu *et al.* Stabilization/solidification of hexavalent chromium containing tailings using low-carbon binders for cemented paste backfill. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 2020.

APÊNDICE A – ESTUDOS SELECIONADOS NA REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA

Nº	Composto Analisado	Título do Artigo	Autor(es)	Ano de Publicação
1	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	<i>Stabilization of chromium salt in ordinary portland cement</i>	Barbir, Dabic e Krolo	2012
2	Cr(H ₂ O) ₄ Cl ₂	<i>Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate pastes</i>	Omotoso, Ivey e Mikula	1996
3	Cr(NO ₃) ₃	<i>An NMR and XRD study of solidification / stabilization of chromium with Portland cement and β-C₂S</i>	Lin C. K., Chen e Lin C. C.	1996
4		<i>An NMR, XRD and EDS study of solidification/stabilization of chromium with Portland cement and C₃S</i>	Lin C. K., Chen e Lin C. C.	1997
5		<i>Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts</i>	Luz <i>et al.</i>	2007
6		<i>Containment mechanism of trivalent chromium in tricalcium silicate</i>	Omotoso, Ivey e Mikula	1998
7		<i>Electron microscopy of heavy-metal waste in cement matrices</i>	Ivey <i>et al.</i>	1990
8		<i>Immobilization of chromium in cement matrices</i>	Kindness, Macias e Glasser	1994
9		<i>Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions</i>	Rha, Kang e Kim	2000
10		<i>Lead, zinc and chromium (III) and (VI) speciation in hydrated cement phases</i>	Moulin <i>et al.</i>	2000
-		<i>Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate pastes</i>	Omotoso, Ivey e Mikula	1996
11		<i>Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts</i>	Duran <i>et al.</i>	2016
12		Cr(OH) ₃	<i>Monitoring of trace amounts of chromium in ordinary portland cement using x-ray absorption fine structure analysis</i>	Tsuyumoto e Uchikawa
13	Cr ₂ O ₃	<i>Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part I. C₃S</i>	Stephan <i>et al.</i>	1999
14		<i>Influence of Cr, Ni, and Zn on the properties of pure clinker phases Part II. C₃A and C₄AF</i>	Stephan <i>et al.</i>	1999
15		<i>Formation and hydraulic behavior of chromium–phosphorus doped calcium sulfoaluminate cement</i>	Benarchid <i>et al.</i>	2005
16		<i>Chromium (III) Immobilization and Its Influence on C₃S Hydration</i>	Hekal, Hashem e Amin	2010
17		<i>Effect of chromium addition on the kinetics of hydration of dicalcium silicate phase</i>	Parkash <i>et al.</i>	2010
18		<i>Chromium behavior during cement-production processes: A clinkerization, hydration, and leaching study</i>	Sinyoung <i>et al.</i>	2011
19		<i>The effects of Cr₂O₃ nanoparticles on strength assessments and water</i>	Nazari e Riahi	2011

Nº	Composto Analisado	Título do Artigo	Autor(es)	Ano de Publicação
		<i>permeability of concrete in different curing media</i>		
20		<i>Stabilization / solidification on chromium (III) wastes by C₃A and C₃A hydrated matrix</i>	Li <i>et al.</i>	2014
21		<i>Stabilization of Cr(III) wastes by C₃S and C₃S hydrated matrix: comparison of two incorporation methods</i>	Lv <i>et al.</i>	2015
22		<i>Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization</i>	Zhang <i>et al.</i>	2009
23		<i>Leaching Behavior of Lead, Chromium (III), and Zinc in Cement/Metal Oxides Systems</i>	Olmo, Chacón e Irabien	2003
-		<i>Monitoring of trace amounts of chromium in ordinary portland cement using x-ray absorption fine structure analysis</i>	Tsuyumoto e Uchikawa	2003
24		<i>Durability and environment evaluation of an eco-friendly cement-based material incorporating recycled chromium containing slag</i>	Cheng <i>et al.</i>	2018
25		<i>Synthesis, hydration and durability of rice hull cements doped with chromium</i>	Amorin <i>et al.</i>	2011
26		<i>Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement</i>	Murat e Sorentino	1996
27	CrCl ₃	<i>Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement</i>	Peysson, Péra e Chabannet	2005
-		<i>Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts</i>	Duran <i>et al.</i>	2016
28		<i>Hexavalent chromium in tricalcium silicate. Pt.2. Effects of CrVI on the hydration of tricalcium silicate</i>	Omotoso, Ivey e Mikula	1998
-	CrO ₃	<i>Monitoring of trace amounts of chromium in ordinary portland cement using x-ray absorption fine structure analysis</i>	Tsuyumoto e Uchikawa	2003
29		<i>Hexavalent chromium in tricalcium silicate. Pt. 1. Quantitative x-ray diffraction analysis of crystalline hydration products</i>	Omotoso e Ivey	1998
30		<i>Behavior of calcium aluminate cement (CAC) in the presence of hexavalent chromium</i>	Ivanov <i>et al.</i>	2016
31		<i>Risk of environmental contamination arising from concrete structures, Part II: Toxic substance</i>	Jung <i>et al.</i>	2015
32	K ₂ Cr ₂ O ₇	<i>Effect of Cr(VI) on the hydration behavior of marble dust blended cement: Solidification, leachability and XRD analyses</i>	Jain e Garg	2007
33		<i>Effect of FeSO₄.7H₂O and SnCl₂.2H₂O added as Chromium (VI) Reducers in Ordinary Portland Cement</i>	Sharma D. e Sharma R.	2015
34		<i>Immobilization in cement mortar of chromium removed from water using titania nanoparticles</i>	Husnain <i>et al.</i>	2016
35	K ₂ CrO ₄	<i>Calorimetric studies of cementitious materials – Chromium interaction</i>	Nocun-Wczelik	1997

Nº	Composto Analisado	Título do Artigo	Autor(es)	Ano de Publicação
36		<i>Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement Leachability and XRD analyses</i>	Wang e Vipulanandan	2000
-		<i>Stabilization / solidification on chromium (III) wastes by C₃A and C₃A hydrated matrix</i>	Li et al.	2014
37		<i>Hydration Characteristics and Immobilization of Cr (VI) in Slag Cement-CKD Pastes under Hydrothermal Treatment</i>	Shatat, Ali e Tantawy	2015
38		<i>Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts</i>	Duran et al.	2016
39		<i>Immobilization of hexavalent chromium in cement mortar: leaching properties and microstructures</i>	Bakhshi, Sarrafi e Ramezaniapur	2019
40		<i>Stabilization/solidification of hexavalent chromium containing tailings using low-carbon binders for cemented paste backfill</i>	Zhang, S. et al.	2020
41		<i>Hexavalent Chromium Uptake and Release in Cement Pastes</i>	Park, Kang e Hwang	2005
42	Na ₂ Cr ₂ O ₇	<i>Effect of adsorbents on the leachability of cement bonded electroplating wastes</i>	Tamás, Csetényi e Tritthart	1992
43		<i>Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites</i>	Gierficzny e Król	2008
-	Na ₂ CrO ₄	<i>Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts</i>	Luz et al.	2007
44		<i>Immobilization of Cr VI by hydrated Portland cement pastes with and without calcium sulfate</i>	Zhang et al.	2018
-		<i>Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites</i>	Gierficzny e Król	2008
45		<i>Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals</i>	Halim et al.	2004
-		<i>Lead, zinc and chromium (III) and (VI) speciation in hydrated cement phases</i>	Moulin et al.	2000
-		<i>Monitoring of trace amounts of chromium in ordinary portland cement using x-ray absorption fine structure analysis</i>	Tsuyumoto e Uchikawa	2003
46		<i>Understanding the binding and leaching of Cr(VI) in calcium aluminate cement based solidified/stabilized pastes</i>	Zhang et al.	2020
47		<i>Oxyanion Substituted Ettringites: Synthesis and Characterization; and their Potential Role In Immobilization of As, B, Cr, Se and V</i>	Kumarathanan et al.	2011