



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS
CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

**AVALIAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DE CROMO EM
MONÓLITO DE CERÂMICA VERMELHA POR
IMERSÃO E IRRIGAÇÃO**

MARIELE LUNKES

São Leopoldo, Março de 2013.

L963a

Lunkes, Mariele.

Avaliação de lixiviação de cromo em monólito de cerâmica vermelha por imersão e irrigação / Mariele Lunkes. – 2013.
113 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, 2013.

"Orientador: Prof^a. Dr^a. Feliciane Andrade Brehm ; co-orientador: Prof^a. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski."

1. Avaliação ambiental. 2. Cerâmica vermelha. 3. Lixiviação.
4. Estabilização por solidificação. 5. Óxido de cromo III. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecário: Flávio Nunes – CRB 10/1298)

MARIELE LUNKES

**AVALIAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DE CROMO EM
MONÓLITOS DE CERÂMICA VERMELHA POR IMERSÃO E
IRRIGAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Feliciane Andrade Brehm

Co-Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Marlova Piva Kulakowski

Banca examinadora: Prof^ª. Dr^ª. Ledjane Silva Barreto

Prof. Dr. Claudio S. Kazmierczak

Prof. Dr. Carlos Alberto M. Moraes

São Leopoldo, Março de 2013.

TERMO DE APROVAÇÃO

“AVALIAÇÃO DE LIXIVIAÇÃO DE CROMO EM MONÓLITOS DE CERÂMICA VERMELHA POR IMERSÃO E IRRIGAÇÃO”

MARIELE LUNKES

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UNISINOS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovado por:

Prof. Dr^a. Feliciane Andrade Brehm
Orientador

Prof. Dr. Cláudio Kazmierczak
Coordenador do PPGEC/UNISINOS

Prof^a. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski
Co-orientador

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Ledjane Silva Barreto
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Claudio S. Kazmierczak
Unisinos

SÃO LEOPOLDO, RS – BRASIL
Março/2013

Prof. Dr. Carlos Alberto M. Moraes
Unisinos

Dedico este trabalho aos grandes exemplos de vida que tenho: meus pais, Benícia e Libório, e meu Wagner.

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Feliciane Andrade Brehm que, no sentido literal da palavra, abriu as portas de sua casa para me orientar. Obrigada pelos ensinamentos, paciência, confiança, disposição e amizade.

À Prof. Marlova Piva Kulakowski, pela valiosa contribuição e sugestões ao longo deste trabalho.

Aos bolsistas Emilie, Natália, João e Amanda. Muito obrigada pela doação e dedicação empregada neste trabalho.

Aos órgãos de fomento à pesquisa, CAPES/PROSUP, CNPq e FAPERGS pela concessão das bolsas de estudos e FINEP, pelo financiamento da pesquisa.

Ao meu pai Libório e minha mãe Benícia, pelo incentivo através das ausências compreendidas.

Ao meu fiel, paciente e doce companheiro, Wagner. Obrigada pelo suporte e pela dedicação inquestionável.

À amiga e colega Daniela Migliavacca, por todos incentivos e oportunidades.

À Jalir, por dividir seu local de trabalho com esta pesquisa, acolher e colaborar. Agradeço também pela oportunidade de uma nova amizade.

Ao Laboratório de Materiais da Construção Civil da UNISINOS, especialmente Rodrigo, Maurício e Felipe que muito contribuíram para este trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais, especialmente Alini e Agnes, pelo apoio recebido.

Ao ITT Fuse, em especial ao Eduardo e Maurício, pela colaboração e dedicação prestada.

Ao Laboratório Nacional Agropecuário – LANAGRO/RS, pela compreensão dos colegas e chefia durante as ausências na rotina de trabalho.

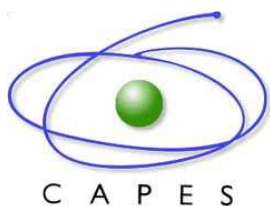
Às colegas e amigas Maura, Suzete e Joice, pela amizade, incentivo e momentos de distração.

E a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para realização desse trabalho.

FONTES DE FINANCIAMENTO DA PESQUISA



FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos



CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
PROSUP - Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares.



CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.



FAPERGS - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	JUSTIFICATIVA	24
1.2	OBJETIVOS	24
1.2.1	Objetivo geral	25
1.2.2	Objetivos específicos	25
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA	25
1.4	DELIMITAÇÕES DO TRABALHO	26
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	TERMINOLOGIA	27
2.2	AVALIAÇÃO AMBIENTAL	29
2.3	MECANISMO E MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO	40
2.3.1	Mecanismo de Lixiviação	40
2.3.2	Métodos de Lixiviação	44
2.4	FATORES QUE INFLUENCIAM A LIXIVIAÇÃO	46
2.5	ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS	50
2.5.1	Estabilização por solidificação em matrizes de cerâmica vermelha	51
2.5.2	Formas de avaliar a E/S	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	59
3.1.1	Difração de raios X (DRX)	59
3.1.2	Fluorescência de raios X (FRX)	60
3.1.3	Microscopia de varredura eletrônica (MEV)	60
3.1.4	Perda ao fogo	61
3.1.5	Porosidade por injeção de mercúrio	61
3.1.6	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)	61
3.2	MATERIAIS	61
3.2.1	Argila	61
3.2.2	Óxido de cromo III - Cr ₂ O ₃	67
3.3	MÉTODOS PARA TESTAR A E/S POR LIXIVIAÇÃO	69
3.3.1	Teste de imersão	69
3.3.2	Teste de irrigação	70
3.3.3	Solução lixiviante	73
3.3.4	Teste de lixiviação da ABNT NBR 10.005:2004	73
3.4	PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	73
3.4.1	Fôrma para moldagem dos blocos cerâmicos	74
3.4.2	Moldagem dos corpos de prova	74
4	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	78
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS	78
4.1.1	Característica geométrica	78
4.1.2	Análise Química	80
4.1.3	Características das fases cristalinas	80
4.1.4	Característica microestrutural	82
4.1.5	Porosidade dos corpos de prova	86
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO LIXIVIANTE	87
4.2.1	pH	87
4.2.2	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP- AES)	87
4.3	TESTES DE LIXIVIAÇÃO	87
4.3.1	Concentrações de Cr total	88
4.3.2	Comportamento do mecanismo da lixiviação do Cr	89
4.3.3	Identificação da influência dos fatores tempo e porosidade no processo de lixiviação	90
4.3.4	Eficiência do processo de E/S baseado na concentração de Cr total lixiviado	92
4.3.5	Teste de lixiviação da ABNT NBR 10.005:2004	93

4.3.6	<i>Diferenças entre metodologias</i>	93
4.3.7	<i>Proposta de metodologia para avaliar Cr total, por imersão e por irrigação</i>	96
5	CONCLUSÃO	98
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
	APÊNDICES	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Protocolos empregados para avaliar a E/S.	30
Tabela 2 - Testes de lixiviação.	35
Tabela 3 – Fatores que influenciam a lixiviação.	47
Tabela 4 - Composição dos resíduos utilizados em blocos cerâmicos.	54
Tabela 5 - Ensaio empregados na pesquisa.	59
Tabela 9 - Composição química da argila.	62
Tabela 10 - Elementos químicos identificados via FRX e constituintes das fases cristalinas da massa cerâmica.	66
Tabela 8 - Fluorescência de raios-x do Cr_2O_3	67
Tabela 6 - Formulações e denominações dos corpos de prova de cerâmica vermelha.	74
Tabela 7 - Quantidade de cromo adicionado em matriz cerâmica.	77
Tabela 11 - Medida Comprimento - Corpos de prova após secagem em estufa 105°C	78
Tabela 12 – Dimensões médias dos corpos e prova de cerâmica vermelha, após sinterização à 850°C.	79
Tabela 13 - Fluorescência de raios-x do CP0 e do CP1.	80
Tabela 14 - Elementos químicos identificados via FRX e constituintes das fases cristalinas do CP0.	83
Tabela 15 - Elementos químicos identificados via FRX e constituintes das fases do CP1.	86
Tabela 16 – Concentrações médias de Cr total presente nos lixiviados do CP0 e CP1.	88
Tabela 17 – Percentual de Cr E/S na matriz cerâmica.	92
Tabela 18 – Características das metodologias de lixiviação.	94
Tabela 19 – Concentrações de Cr total presente no lixiviado do CP1.	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Croquis dos testes de lixiviação: (a) teste de irrigação e (b) teste de imersão.....	38
Figura 2 - Teste de lixiviação em concreto.	39
Figura 3 - Etapas do mecanismo de lixiviação.....	41
Figura 4 - Regime do escoamento da solução lixiviante: (a) lavagem superficial (b) <i>flow-through</i>	42
Figura 5 - Teste de lixiviação em coluna para material granular.	44
Figura 6 - Teste de lixiviação em batelada.....	45
Figura 7 - Distribuição das valências de Cr em solução ácida conforme o potencial.....	48
Figura 8 - Estrutura dos argilominerais illita e caulinita.	52
Figura 9 - Coleta dos blocos extrudados para obtenção da argila.	62
Figura 10 – Difratoograma de raios X da massa cerâmica.....	63
Figura 11 - Amostra de massa cerâmica analisada via MEV ampliada em 2000x.....	64
Figura 12 - Mapeamento de raios X característicos da massa cerâmica para os elementos Si, O, Al, Fe e K.....	65
Figura 13 - Difratoograma de raios X do Cr ₂ O ₃	68
Figura 14 – Micrografia do Cr ₂ O ₃ – aumento 1000x.....	68
Figura 15 - Execução de ensaios de teste de imersão.....	70
Figura 16 - Reservatório de vidro utilizado no teste de imersão.	70
Figura 17 - Esquema de distribuição da solução lixiviante.	71
Figura 18 - Execução dos ensaios de teste de irrigação.	71
Figura 19 - Reservatório de vidro utilizado no teste de irrigação: (a) vista frontal e (b) perfil.	72
Figura 20 - Fôrma utilizada para moldagem dos corpos de prova.	74
Figura 21 - Etapas do processo de confecção dos corpos de prova.....	76
Figura 22 - Etapas do programa experimental da pesquisa.	77
Figura 23 – Difratoograma de raios X de cerâmica sem Cr – CP0.	81
Figura 24 – Difratoograma de raios X de cerâmica com Cr – CP1.....	81
Figura 25 - Região do CP0 analisada via MEV e ampliada 2000x.....	82
Figura 26 - Região do CP1 analisada via MEV e ampliada 2000x.....	84
Figura 27 - Mapeamento de raios-x característicos do CP1 para os elementos Si, O, Al, Fe e K.	85
Figura 28 – Quantidade de poros dos corpos de prova.....	86
Figura 29 – Distribuição dos poros dos corpos de prova.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 30 - Lixiviação do Cr no teste de imersão.....	88
Figura 31 – Metodologia proposta para avaliar a lixiviação em cenários de uso da cerâmica vermelha.	96

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFNOR – Association Française de Normalization
ANC – Acid-Neutralizin Capacity
ANS – American Nuclear Society
ASTM - American Society of Testing Materials
Cal WET – Waste Extraction Test/Califórnia
CAM – Complexo argilo mineral
CEN – European Committee for Standardization
CFR - Council on Foreign Relations
DLT - Dinamic Leaching Test
DRX – Difração de raios-X
DIN - Deutsches institut für normung
EDS – Espectrômetro de Dispersão de Energia
ELT – Equilibrium Leach Test
EPT – Extration Procedure Test
EPTOX – Extraction Toxity Procedure
E/S – Estabilização/Solidificação
FRX – Fluorescência de raios-X
ICP-AES – Espectrofotometria Atômica de Plasma Indutivamente Acoplado
JORF – Journal Officiel de la République Française
LMC – Laboratório de Materiais de Construção Civil
MEP – Multiple Extraction Procedure
Meq – Miliequivalente
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MWEP – Monofilled Waste Extraction Procedure
NBR – Norma Brasileira
NEN – Netherlands standardization institute
NF – Norma Francesa
PVC - Cloreto de polivinila
RS – Rio Grande do Sul
SET – Sequential Extraction Test
TCLP – Toxicity Characteristics Leaching Procedure
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
U.S. EPA. – United States Environmental Protection Agency
WCT – Waste Technology Center

LISTA DE SÍMBOLOS

% - Percentual

°C – Graus Celsius

K - Kelvin

h – Hora

min - minuto

Kg – Quilograma

mg – Miligrama

L – Litro

cm – Centímetro

m - metro

mm - milímetro

nm – nanômetro

ppm – partes por milhão

pH – Potencial Hidrogeniônico

N – Normal

Meq – Miliequivalente

RESUMO

LUNKES, M. **Avaliação de lixiviação de cromo em monólitos de cerâmica vermelha por imersão e irrigação.** São Leopoldo, 2013. 113 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Unisinos, São Leopoldo. 2013.

A utilização de resíduos perigosos em produtos construtivos, técnica denominada estabilização por solidificação (E/S), requer um conhecimento aprofundado de sua composição, viabilidade técnica e econômica, além de uma avaliação ambiental ao longo do uso e pós-uso do produto. Quando se trata da avaliação de um produto da E/S durante a fase de uso, o Brasil não dispõe de um procedimento adequado que considere a integridade física da amostra e as características do cenário onde o resíduo encapsulado se encontra. O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a lixiviação de cromo total em monólitos de cerâmica vermelha durante a fase de uso, por imersão e irrigação. Foram confeccionados corpos de prova com adição de 0,05% de óxido de cromo III (Cr_2O_3), além de corpos de provas referência (sem adição Cr_2O_3). Com base no regime pluviométrico da região metropolitana de Porto Alegre/RS desenvolveram-se dois testes de lixiviação para a avaliação da efetividade da E/S: imersão e irrigação. O primeiro com o propósito de simular um ambiente hostil em situação de prolongado contato da cerâmica com o lixiviante e o segundo para uma condição de exposição à chuva ácida ou ciclos de molhagem e secagem, possibilitando a avaliação do desempenho ambiental do material. A E/S do Cr na cerâmica vermelha foi acima de 99,90%. Nos corpos de prova com Cr_2O_3 a concentração de Cr lixiviado foi de 0,1243 ppm no teste de imersão, 0,01183ppm no teste de irrigação e 0,023 ppm no teste de lixiviação da norma ambiental brasileira para resíduos sólidos. As duas formas de avaliação da lixiviação de cromo total em monólitos de cerâmica vermelha, durante a fase de uso, propostas nesta pesquisa, apresentaram baixo coeficiente de variação e resposta técnica em 28 dias, representaram o fenômeno da difusão e se diferenciaram em seus cenários.

Palavras-chave: avaliação ambiental; cerâmica vermelha; lixiviação, estabilização por solidificação (E/S), óxido de cromo III.

ABSTRACT

LUNKES, M. **Evaluation of leaching of chromium in red ceramic monoliths by immersion and irrigation.** São Leopoldo, 2013. 113. Dissertação (Master Degree in Civil Engineering) – Postgraduate Civil Engineering Program, Unisinos, São Leopoldo.

The use of hazardous waste in products constructive, technique known as stabilization by solidification (E/S), requires a thorough knowledge of its composition, technical and economic viability, and environmental assessment along the use and post-use of the product. When it comes to assessment of E/S product's during the phase of use, Brazil does not have an appropriate procedure to consider the physical characteristics of the sample and the scenario that encapsulated residue is exposed. The objective of this research is to evaluate the leaching of total chromium (Cr) in red ceramic monoliths during the use phase, by immersion and irrigation. Samples were prepared with addition of 0.05% chromium III oxide (Cr_2O_3), besides samples reference (without addition Cr_2O_3). Based on the pluviometric regime in the metropolitan area of Porto Alegre/RS, it was developed two methods for leaching to assess the effectiveness of E/S: immersion test and irrigation test. The first was carried out in order to simulate a hostile environment in a situation of long contact between the ceramic and the leachant and the second to a condition of exposure to acid rain or cycles of wetting and drying, allowing the assessment of the environmental performance of the material. A E/S Cr in red ceramic was above 99.90%. In samples with addition of Cr_2O_3 was leached 0.1243 ppm total Cr from immersion test, 0,01183 ppm from the irrigation test and 0.023 ppm in the standard leaching test of the Brazilian environmental standard for solid waste. The two forms of assessment the leachingin of total chromium in red ceramic monoliths during the use phase, proposal in this study, showed low coefficient of variation e technical answer in 28 days, exhibited the phenomenon of diffusion and differentiated themselves in their scenarios.

Key-words: environmental assessment; ceramic red; leaching, solidification/stabilization (E/S), chromium (III) oxide.

1 INTRODUÇÃO

Os avanços no uso de resíduos sólidos como fontes de matéria-prima na construção civil estão permitindo, cada vez mais, reverter futuros passivos ambientais em produtos com valor agregado, reduzindo custos e prejuízos ambientais relativos à disposição final, além de minimizar os impactos ambientais decorrentes da extração de matérias-primas diretamente do meio ambiente. Esta tendência mundial está fazendo crescer a indústria da reciclagem que, por sua vez, demanda pesquisas e estudos que avaliem e garantam o processo de reaproveitamento e/ou reciclagem dos resíduos em todos os aspectos, desde o técnico, passando pelo econômico até o grau de impacto ambiental.

Neste sentido, pesquisadores como Brehm et al. (2006) alertam que a utilização de resíduos em sistemas construtivos requer um conhecimento aprofundado de sua composição, viabilidade técnica e econômica, além de uma avaliação ambiental ao longo do uso e pós-uso do produto.

Em se tratando especificamente da avaliação ambiental como um dos conhecimentos necessários, Sloot (1997) salienta que uma avaliação ambiental de um resíduo que foi estabilizado por solidificação (E/S) em uma matriz construtiva (argamassas, concretos, cerâmicos, etc.), requer ensaio de lixiviação de materiais e resíduos, o qual é fundamental, prevendo a liberação, a longo prazo, de substâncias que podem ser impactantes ao meio ambiente.

Grande parte dos ensaios de lixiviação é voltada para condições de pós-uso e com disposição final em aterro, inclusive o ensaio de lixiviação estabelecido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, a ABNT NBR 1005:2004.

No Brasil não há uma norma ou protocolo regulamentado pela ABNT que seja específico para resíduos submetidos à técnica E/S (BRITO, 2007) e tão pouco há uma metodologia de lixiviação que avalie ambientalmente o produto da E/S ao longo de seu uso. O procedimento atualmente utilizado para fins de caracterização e classificação ambiental de produtos resultantes da E/S de resíduos, já que não há outro regulamentado no país, é a norma brasileira ABNT NBR 10.004 – Resíduos Sólidos, a qual foi estabelecida para resíduos sólidos e remete para a execução de ensaio de lixiviação descrita em outra norma, a ABNT NBR 10.005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos.

Portanto, resíduos e produtos resultantes da E/S de resíduos são avaliados da mesma forma por um procedimento de lixiviação o qual emprega um único ambiente de disposição final, o aterro.

1.1 JUSTIFICATIVA

Verifica-se uma carência de metodologia de lixiviação para avaliar ambientalmente produtos da E/S durante a fase de uso. Alguns autores de pesquisas sobre a incorporação de resíduos, como Pinto (2005), Pacheco et al. (2009) e Brito (2007), citam a necessidade de metodologia de avaliação ambiental adequada, com critérios bem definidos e que inclua uma padronização da preparação e manuseio das amostras. Para tanto, o fator ambiente deve ser levado em consideração ao desenvolver e avaliar uma metodologia ambiental. A metodologia deve reproduzir o cenário real de onde o material é utilizado (BUTERA; CHRISTENSEN; ASTRUP, 2012).

Em contrapartida, a FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos, através da Chamada Pública Saneamento Ambiental e Habitação 07/2009, concedeu à UNISINOS, o projeto denominado “Avaliação ambiental de produtos e sistemas construtivos inovadores”, que tem como uma de suas metas propor uma metodologia para avaliação ambiental de produtos com matriz de cerâmica vermelha e incorporação de resíduos.

Diante do exposto, a presente pesquisa busca ir de encontro com a proposta fomentada pelo Projeto FINEP. Os resultados desta pesquisa poderão servir de base para auxiliar em uma avaliação crítica da norma brasileira de lixiviação, a ABNT NBR 10.005:2004, a qual atualmente é usada em várias pesquisas como referência na avaliação ambiental de produtos da E/S durante a fase de uso por conta de não existir outra na legislação brasileira.

Cabe salientar que as metodologias de lixiviação desenvolvidas e avaliadas nesta pesquisa levam em consideração a fase de uso de um produto E/S e dados da região metropolitana de Porto Alegre, RS, como o regime pluviométrico. Por isso a reprodução destas metodologias é passível de adaptações conforme as características de cada região do país.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos desta pesquisa estão descritos nos itens a seguir.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a lixiviação de cromo total em monólitos de cerâmica vermelha durante a fase de uso, por imersão e irrigação.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Propor uma metodologia para determinar a concentração de Cr, por imersão e por irrigação;
- Constatar o comportamento do mecanismo de lixiviação das metodologias;
- Verificar a influência do tempo no processo de lixiviação das metodologias;
- Comparar a concentração de Cr total lixiviado proveniente do teste de imersão, do teste de irrigação e do procedimento de lixiviação para classificação de resíduos sólidos, a NBR 10.005:2004.

1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A presente pesquisa está estruturada da seguinte forma:

Introdução – conduz ao tema da pesquisa e aborda nos capítulos 1.1 os objetivos, 1.2 a justificativa e 1.4 as delimitações do trabalho.

Revisão bibliográfica – relata o estudo do tema, enfatizando aspectos básicos como conceitos, características e modelos de avaliação do tema. Está dividido em 5 capítulos: 2.1 Terminologia; 2.2 Avaliação ambiental; 2.3 Mecanismos e métodos de lixiviação; 2.4 Estabilização/Solidificação de resíduos e 2.5 Estabilização/solidificação de resíduos.

Programa Experimental – trata detalhadamente dos materiais e métodos adotados na pesquisa, fundamentado na revisão bibliográfica. Encontra-se dividido em 4 capítulos: 3.1 Materiais; 3.2 Métodos de caracterização; 3.3 Métodos para testar a E/S por lixiviação e 3.4 Produção dos corpos de prova.

Resultados – após o emprego da metodologia da pesquisa, estão apresentados no capítulo 4 os resultados bem como a análise e discussão dos mesmos.

Conclusão – por fim, o capítulo 5 apresenta a conclusão da pesquisa, considerando os resultados e os objetivos apontados.

1.4 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

O desenvolvimento de metodologia de lixiviação para avaliação do Cr E/S em cerâmica vermelha restringe-se a quatro aspectos nesta pesquisa: tipo do resíduo, tipo da matriz, formato da amostra e meio lixiviante.

Para o tipo de resíduo, a metodologia proposta nesta pesquisa tem o objetivo de avaliar a lixiviação do Cr total contido em resíduo e que confere periculosidade ao mesmo, segundo a norma ambiental brasileira de resíduos sólidos, a NBR 10.004:2004.

Referente às especificações de matriz e formato da amostra, a metodologia em questão é proposta para avaliação de corpo cerâmico vermelho em sua forma íntegra.

E, por final, quanto à característica do meio lixiviante, a metodologia propõe o uso de solução lixiviante de pH 3,0 e com volume determinado segundo o regime pluviométrico da região metropolitana de Porto Alegre, RS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica inicia com as terminologias utilizadas nesta pesquisa e uma explanação sobre a caracterização ambiental de produtos fabricados com resíduos, apresentando os principais protocolos e/ou normas mundialmente utilizadas para este fim. Em seguida aborda os mecanismos de lixiviação, seus métodos e fatores que influenciam a lixiviação dos resíduos, como pH e área superficial. É abordado também o processo de estabilização/solidificação de resíduos como forma de tratamento através da reciclagem, principalmente em produtos da construção civil.

Pelo fato do tema desta pesquisa ser relativamente pouco abordado por estudos recentes, mas explorado por vários pesquisadores da década de 90 sendo estes citados por autores mais recentes, principalmente no que diz respeito aos princípios da lixiviação, opta-se por utilizar referências originais, buscando citar as fontes originais, de conteúdo atual, quando não encontrada referência recente, visando não desqualificar e nem comprometer o tema abordado na presente pesquisa.

2.1 TERMINOLOGIA

Por se tratar de um tema multidisciplinar se faz necessário neste trabalho, esclarecer a terminologia adotada. A seguir são apresentados alguns termos utilizados e suas respectivas definições:

Aglomerante: material ligante com constituintes minerais que, para sua aplicação, se apresenta sob forma pulverulenta e que na presença da água forma uma pasta com propriedades aglutinantes (ABNT, 1990, p. 1).

Caracterização ambiental: processo de caracterização de resíduos no qual a composição de diversos fluxos de resíduos é analisado e classificado (CRUZ, 2005).

Classificação ambiental: metodologia de identificação dos resíduos que envolve o processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e meio ambiente é conhecido (ABNT, 2004, p. 2)

Fluído percolante: líquido com potencial de dispersibilidade, normalmente água. Segundo a NBR 9575:2010 é a água que atua sobre superfícies, não exercendo pressão hidrostática superior a 1 kPa (ABNT, 2010, p. 2).

Lixiviação: capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator (ABNT, 2004, p. 1).

Lixiviado: extrato obtido a partir do ensaio de lixiviação (ABNT, 2004).

Material Cerâmico: materiais constituídos por produtos químicos inorgânicos, exceto metais e suas ligas que são obtidos geralmente após tratamento térmico em temperaturas elevadas (ABCERAM, 2011).

Percolação: movimento descendente da água rumo às regiões mais profundas do solo. A água percola, o soluto lixivia, isto é, sofre lixiviação (BRADY, 2002).

Precipitação de um resíduo: transformação química de poluentes, resultando em uma forma mais estável dos componentes dentro do resíduo (RUSSO, 2003).

Solubilização: operação que tem o objetivo de diluir substâncias contidas nos resíduos, por meio de lavagem em meio aquoso. Na E/S a solubilização dos contaminantes é caracterizada por meio de sua transferência para o meio líquido (ABNT, 2004).

Solução Lixivante: fluido percolante utilizado em qualquer extração ou solubilização seletiva dos constituintes químicos de um material (WINGE, 2012).

Toxicidade: propriedade potencial que o agente tóxico possui de provocar, em maior ou menor grau, um efeito adverso em consequência de sua interação com o organismo (ABNT, 2004, p. 2).

Tratamento E/S: técnicas que reduzem o potencial tóxico dos resíduos, convertendo-o em resíduos menos solúveis, móveis ou na forma menos tóxica e que encapsulam o resíduo em um material sólido de alta integridade estrutural (SPENCE E SHI, 2005; U.S EPA. 1999).

Com a finalidade de manter a clareza dos termos empregados nesta pesquisa, alguns dos termos acima conceituados merecem ser ressaltados, como é o caso da diferença entre os conceitos **lixiviação e solubilização**. Embora não esteja explícito no conceito de lixiviação pela norma ambiental brasileira de lixiviação, a extração dos constituintes químicos dos resíduos é através de um fluido percolante com característica ácida (ABNT, 2004). A mesma falta de clareza acontece com o conceito de solubilização. A norma brasileira não deixa explícito no conceito de solubilização que a extração é realizada por meio de lavagem com água.

Na literatura internacional é comum evidenciar o uso de água para os testes de lixiviação, como é o caso da norma francesa, porém cabe ressaltar que nesta pesquisa tratar-se-á da água como fluido percolante e não solução lixiviante. Já lixiviação e seus termos derivados estão associados à extração de constituintes através de solução com característica ácida.

2.2 AVALIAÇÃO AMBIENTAL

Atualmente, para prever o impacto ambiental causado pela disposição de um resíduo ou de uma matriz contendo resíduo, são empregados testes de lixiviação. Há uma variada gama destes testes, que se diferem pelo pH da solução lixiviante, agitação do meio, formato da amostra, proporção da amostra e solução lixiviante, entre outros fatores.

Alguns métodos buscam investigar o equilíbrio ou semi-equilíbrio entre o resíduo e a solução lixiviante, outros forçam a percolação da solução e há métodos que admitem que a solução lixiviante seja frequentemente renovada. Como consequência, John e Ângulo (2006) salientam que materiais contendo resíduos são muitas vezes submetidos a testes que não se aproximam das condições reais, aquelas às quais o material será submetido durante o seu ciclo de vida.

Normalmente, a escolha entre os vários tipos de testes de lixiviação é feita conjuntamente entre o órgão ambiental responsável e o gerador (CAUDURO; ROBERTO, 2002), podendo variar de país para país, conforme suas regulamentações.

As regulamentações podem envolver normas ou protocolos. Os protocolos constituem-se de um conjunto de normas que levam em conta vários aspectos para avaliar os materiais, como integridade física, propriedades mecânicas e de lixiviação. Segundo Brito (2007), os principais documentos que são usados para avaliar materiais E/S são os protocolos do Canadá, França e o modelo dos Estados Unidos, elaborados respectivamente pelas agências Waste Technology Center (WCT), Association Française de Normalization (AFNOR) e United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA). Resumidamente, a Tabela 1 apresenta os protocolos utilizados para avaliar produtos da estabilização por solidificação (E/S) nestes países, bem como as normas de lixiviação empregadas pelos mesmos.

Tabela 1 - Protocolos empregados para avaliar a E/S.

Protocolos	Elaborado por	Teste de lixiviação
Canadá	WCT Influenciado pelas agências americanas ASTM, U.S. EPA e ANS	TCLP
França	AFNOR	NF X31-210
Estados Unidos	U.S. EPA Influenciado pelas agências ASTM e ANS	ANS 16.1 - DLT - TCLP -EPTOX - Cal WET - MWEP - MEP - ELT ANC – SET

Fonte: Rosa (2001).

Os protocolos apresentados na Tabela 1 utilizam normas de lixiviação para avaliar produtos da E/S. O Canadá e os Estados Unidos utilizam a mesma norma para o teste de lixiviação, a Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP). Entretanto, o protocolo francês elaborado pela AFNOR, emprega a norma de lixiviação conhecida por XP X31-210, a qual testa corpos sólidos maciços ou gerados por um processo de solidificação (AFNOR, 2000). Já o protocolo desenvolvido pela U.S. EPA. apresenta diversas normas de lixiviação, sendo cada uma delas específica para uma determinada amostra. Segundo Rosa (2001), as normas internacionais mais usadas para fins de avaliação de produtos da E/S mediante testes de lixiviação são as americanas Extration Procedure (EP), TCLP, American Nuclear Society (ANS 16.1), as européias Acid-Neutralizin Capacity (ANC), a holandesa Netherlands Normalization (NEN 7345), a alemã Deutsches Institut für Normung (DIN 38414) e a espanhola Extraction Procedure (EP). As características peculiares das normas estabelecidas por estes países conferem obviamente diferenças na metodologia de cada uma. Tais diferenças encontram-se abordadas no decorrer deste capítulo.

No Brasil, não é utilizado um protocolo para avaliação ambiental de um produto da E/S, esta avaliação é feita a partir de normas vigentes no país. Segundo Gomes (2006), a norma brasileira de lixiviação, a NBR 10.005:2004, assim como a norma de lixiviação americana TCLP tem o propósito de classificar um resíduo de forma simples, reprodutível e com baixo custo. Ambos os procedimentos estabelecem que 100g de amostra com granulometria menor que 9,5mm, permaneçam durante 18 horas em contato com uma solução ácida, sob agitação, em uma proporção de amostra/solução lixiviante de 1:20. Após esse período, o lixiviado é filtrado e analisado.

No caso da ABNT NBR 10.005:2004, se a concentração dos componentes analisados no lixiviado for maior que os limites estipulados na NBR 10.004:2004, o resíduo é considerado perigoso (ABNT, 2004). Estes limites estipulados pela norma brasileira foram

extraídos dos parâmetros e limites máximos do *Council on Foreign Relations* (CFR) da U.S. EPA. Diante disso, observa-se que os testes de lixiviação TCLP e NBR 10.005:2004 avaliam em comum os seguintes parâmetros: Arsênio, Cromo, Piridina, Prata, Chumbo, Zinco, Bário, Clorobenzeno, Pentaclorofenol, Benzeno, Tetracloroeto de carbono, 1,2 – Dicloroetano, Hexacloro, 1,3 Butadieno, Tricloroetileno, Cádmio, Selênio, Cloreto de vinila, Mercúrio, Clorofórmio, Cresol, o-Cresol, m-Cresol, p-Cresol, 2,4-Diclorobenzeno, 1,1 – Dicloroetileno, Tetracloroetileno, 2,4 – Dinitrotolueno, Hexaclorobenzeno, Eldrin, Heptacloro (como hidróxido), Hexacloroetano, Nitrobenzeno, 2,4,6 – Triclorofenol e 2,4,5 – Triclorofenol (U.S. EPA 1311, 1992).

Ressalta-se que além destes parâmetros, a norma brasileira NBR 10.005:2004, preserva o controle de fluoreto, de mais dois pesticidas (aldrin+dieldrin e 2,4,5-T) e ainda de outras substâncias determinadas na Portaria nº 1469/2000 do Ministério da Saúde, e que não fazem parte dos parâmetros estabelecidos na avaliação ambiental da TCLP.

Com relação aos materiais e às práticas da metodologia recomendada pela norma de lixiviação brasileira, a acidez da solução lixiviante, o tempo de agitação, bem como a proporção de amostra/solução lixiviante e o tamanho da amostra criam um ambiente que simula as piores condições em termos de contaminantes do resíduo no lixiviado. O ácido acético utilizado no procedimento geralmente aumenta a solubilidade das fases minerais que contêm resíduos metálicos potencialmente poluidores como os óxidos metálicos e carbonatos. A agitação, bem como o tamanho diminuto das partículas da amostra, promove o efetivo contato entre o resíduo e a solução lixiviante, favorecendo a diminuição da tensão superficial e, portanto, aumentando a transferência de massa. A relação amostra/solução lixiviante mantém uma diluição no lixiviado, propiciando reações de dissolução e, finalmente, o período de extração do lixiviado tem o propósito de que o sistema alcance o equilíbrio. Estes fatores relacionados com materiais e práticas adotadas pela metodologia de lixiviação brasileira estão associados às condições de aterro como disposição final.

A maioria dos testes de lixiviação utilizados para caracterização ambiental de resíduos ou de produtos da E/S consideram condições de disposição final em aterro, e para isto utilizam a amostra fracionada, como é o caso do teste descrito na norma TCLP e na norma brasileira NBR 10.005:2004. Poucos são os testes que utilizam amostras não fracionadas, ou seja, na forma íntegra, como é o caso da norma holandesa NEN 7345 e o teste de lixiviação descrito na norma americana ANS 16.1.

A norma ANS 16.1 foi desenvolvida para determinar a lixiviabilidade de resíduos radioativos solidificados. Esta norma foi elaborada para uso em um bloco sólido, não podendo ser empregada para materiais pulverizados ou na forma de pequenas partículas (ANS 16.1, 2003). Um grande diferencial do teste da norma ANS 16.1, é que a mesma permite realizar uma previsão da perda de poluentes, ao longo do tempo, através de um cálculo acurado da área superficial do corpo de prova na forma íntegra, de modo que a difusibilidade possa ser determinada. Neste teste, uma amostra de resíduo solidificado é enxaguada em água desmineralizada. Após o enxágue de 30 segundos, a amostra é deixada em repouso em um recipiente com característica não reativa (usualmente vidro) por intervalos de tempo específicos. A água desmineralizada é renovada após cada extração.

Existem ainda outros testes de lixiviação que são descritos por normas americanas, como é o caso dos testes da norma Multiple Extraction Procedure (MEP) e Extraction Procedure (EP). A seguir são abordados, com detalhes, estes testes americanos bem como outros que são utilizados por países como a Holanda, a França e a Alemanha para caracterização ambiental de resíduos.

Testes americanos:

- **MEP** - no teste de lixiviação MEP, a amostra é inicialmente lixiviada de acordo com o Extration Procedure Test (EPT), onde a amostra permanece 24 horas em contato com solução lixivante de pH 5,0, na proporção de amostra/solução lixivante de 1:16 e são analisados os constituintes perigosos de interesse contidos nos lixiviados, sendo um deles o cromo total. Em seguida, as porções sólidas remanescentes da separação amostra/lixiviado da primeira lixiviação são reextraídas no mínimo oito vezes (24h cada lixiviação) com uma solução que simula chuva ácida (solução de ácido sulfúrico/ácido nítrico ajustada para pH 3,0) na proporção de 1:20 de amostra/solução lixivante e os contaminantes de interesse são determinados nos lixiviados. Para o resultado final, somam-se as concentrações dos contaminantes, determinadas durante a realização de todo o ensaio (mg/L).
- **EP** - segundo Conner (1990), a norma EP americana foi designada para simular um cenário de aterro próximo a um aquífero, onde resíduos perigosos são dispostos. No teste, é empregada uma solução lixivante, mantendo o pH controlado em 5,0 com ácido acético por 24h, imitando a

fase de decomposição de bactérias. Esta norma vem sendo substituída pela norma TCLP, visto que na norma EP não está prevista a análise de todos os compostos tóxicos orgânicos. O lixiviado proveniente do teste EP é analisado em função de 8 tipos de metais (arsênio, bário, cádmio, cromo, mercúrio, chumbo, níquel e cromo VI), 4 tipos de inseticidas e 2 orgânicos não-voláteis. Caso a concentração de algum destes componentes excederem os limites determinados pelo *National Drinking Water Standard* (Padrão Nacional de Água Potável), o resíduo é classificado como perigoso (Rosa, 2001). Já o lixiviado proveniente do teste TCLP, é analisado em função de um número maior de tóxicos orgânicos relevantes, quando comparado com o teste EP.

Testes Europeus – ANC: os testes ANC testam o comportamento do resíduo quando exposto em meio ácido, também denominado capacidade tampão de um resíduo. Entre estes testes estão o CEN/TS 14997 e CEN/TS 14229 que diferem entre si pelo princípio. Na primeira, a amostra é misturada com água destilada e o pH da solução é mantido a um valor pré-determinado, usando um titulador automático. Na segunda, a amostra é misturada com uma solução lixiviante ou uma solução básica, a fim de atingir valores de pH fixo no final do período da extração. Estes testes diferem do teste brasileiro tanto no tamanho da amostra quanto nos tipos de solução lixiviante e tempo do teste. A recomendação dos testes europeus é o uso de uma amostra cominuída a granulometria inferior a 1mm, várias soluções lixiviantes com diferentes graus de acidez e 48h de duração do teste.

Teste Alemão: na Alemanha, a norma DIN 38144 é utilizada tanto para a classificação de resíduos quanto para produtos da E/S, denominados pela norma de monólitos. No teste, a amostra é utilizada com granulometria menor que 10 mm, sendo exposta à água destilada durante 24 horas sob agitação (DIN 38414, 1984).

Teste Holandês: A norma de lixiviação NEN 7345 é utilizada pela Holanda para avaliar resíduos que passaram pelo processo de E/S. Ela permite fazer uma avaliação do material solidificado em diferentes estágios, sem realizar a trituração da amostra solidificada, ou seja, na forma de corpo monolítico (NEN 7345, 1995). A norma recomenda que uma amostra com dimensões de 40x40mm² seja imersa em uma solução lixiviante de pH 4,0, com proporção de líquido de cinco vezes o peso da amostra e o seu extrato é avaliado em um período que varia entre 0,25 e 64 dias.

Teste Francês: Segundo Brito e Soares (2009), a França também possui uma norma de lixiviação muito utilizada para avaliação de produtos da E/S. A AFNOR XP X31-210 faz parte do protocolo francês de avaliação ambiental de materiais E/S. O ensaio prevê o uso de três corpos de prova, os quais devem ser confeccionados nas dimensões 4 x 4 x 8 cm e testados através de agitação mecânica com água desmineralizada. São recomendadas três extrações com duração de 16h cada, e uma proporção de amostra/fluído percolante de 1:10 (AFNOR, 2000). Os parâmetros de lixiviação contemplados pela norma francesa são: pH, DQO, fenol, cromo hexavalente, mercúrio, cromo trivalente, chumbo, níquel, arsênio, cádmio e zinco. Segundo o protocolo, um resíduo pode ser considerado estabilizado quando sua permeabilidade à água e sua fração lixiviável, bem como suas características mecânicas satisfaçam aos critérios de aceitação de resíduos estabilizados. Os limites de aceitação para o teste de lixiviação são regulamentados pela legislação da francesa *Journal Officiel de la République Française* (JORF). As especificações francesas são precisas quanto aos materiais e equipamentos necessários para o ensaio de lixiviação, apresentando os procedimentos operacionais, de modo mais prático e sucinto do que a norma brasileira NBR 10.005:2004.

Embora existam diversas normas de lixiviação, cada país utiliza preferencialmente sua própria norma de lixiviação para fins de caracterização ambiental, prevendo o impacto ambiental de um determinado resíduo ou produto da E/S.

Assim como existem diversas normas de lixiviação, também há muitas diferenças entre os critérios e testes de lixiviação adotados pelos países para caracterizar um resíduo ou um produto da E/S. O próprio termo lixiviação é usado por diferentes países e normas de maneira não padronizada. De acordo com a norma ambiental brasileira, a lixiviação corresponde a extração dos constituintes químicos de um material através de um meio líquido com característica ácida (ABNT, 2004). Já a solubilização tem o objetivo de diluir substâncias contidas nos resíduos, por meio de lavagem em meio aquoso. Portanto, segundo a norma brasileira, a lixiviação difere da solubilização, entre outros fatores, pelo fato de usar um meio líquido com característica ácida. Entretanto, tomando como exemplo a norma ambiental francesa, o termo lixiviação é empregado quando o teste é realizado em água. Na Tabela 2 é possível verificar as diferenças entre os procedimentos de lixiviação descritos nas principais normas até agora mencionadas.

Tabela 2 - Testes de lixiviação.

Norma de lixiviação	Meio líquido	Relação amostra: líquido	Período do teste	Forma da amostra
TCLP	Água destilada com pH<5,0	1:20	18 h	Triturada (9,5mm)
NF X31-210	Água desmineralizada	1:10	3 extrações de 16h/cada	Bloco sólido (monólito)
ANS 16.1	Água desmineralizada	--	Enxague inicial de 30s + série de extrações	Bloco sólido (monólito)
MEP	Solução ácida pH 5,0 (24h iniciais) Solução ácida pH3,0 (8 extrações)	1:16 (24h iniciais) 1:20 (8 extrações)	Extração inicial de 24h + 8 extrações de 24h/cada	--
NEN 7345	Solução ácida pH 4,0	1:5	0,25 a 64 dias	Bloco sólido (monólito)
EP	Solução ácida pH 5,0	1:20	24h	Triturada (<9,5mm)
DIN 38414	Da amostra	1:10	24h	Triturada (<10mm)
NBR 10.005	Solução ácida pH 5,0	1:20	18h	Triturada (<9,5mm)

Visualizando a Tabela 2 é possível perceber grandes disparidades relacionadas com os quatro aspectos explorados nas normas: característica do meio líquido, proporção amostra/líquido, tempo de contato do meio líquido com a amostra e a integridade física da amostra. A norma brasileira, NBR 10.005:2004 utiliza critérios de lixiviação similares às normas americanas TCLP e EP.

As diferenças entre os critérios estabelecidos nas normas, como a forma da amostra, característica do tempo de contato estão normalmente associados às diferenças de resultados de concentrações e tipos de contaminantes lixiviados. Como exemplo de estudos de normas de lixiviação, podem ser citadas as pesquisas de Cauduro e Roberto (2002), Silva et. al (2002) e Rosa (2001).

Cauduro e Roberto (2002) avaliaram duas normas de lixiviação com o objetivo de verificar a diferença de elementos liberados em condições experimentais dos testes em questão, sendo eles o TCLP e o AFNOR XP X31-210. Para tanto, confeccionaram corpos de prova à base de cimento com alguns sais de metais pesados nas seguintes quantidades: 6,39g de $Pb(NO_3)_2$, 19,94g de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 17,59g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 9,36g de $CdSO_4 \cdot 8H_2O$ e 56,72g de $Cr_4(SO_4)_5(OH)_2$.

Os parâmetros tomados como referência nos testes de lixiviação para análise dos resultados foram Cr, Pb, Zn, Cd, e Ni. Segundo os resultados da pesquisa, comparando o teste

TCLP com o XP X31-210, o primeiro foi o que acusou maiores percentuais de metais liberados no lixiviado. Esta diferença está, em grande parte, associada à agressividade do meio líquido, a qual é uma solução lixiviante à base de ácido clorídrico e ácido acético.

Já Silva et al. (2002) compararam dois testes de lixiviação estáticos, o da norma brasileira de lixiviação e o TCLP e dois testes dinâmicos, o MEP e o XP X 31-210 a fim de avaliar a liberação de metais pesados incorporados no cimento sob diferentes meios de exposição. Foi utilizado no estudo como referência um resíduo perigoso denominado Borra de Centrífuga - BC contendo Cd, Zn, Cu, Cr e Pb, o qual é gerado em operações de perfuração de petróleo. Através dos resultados, foi possível observar que os elementos Cu, Cr, Cd e Zn apresentaram maior liberação nos lixiviados do teste MEP. O Pb apresentou maior liberação nos lixiviados do teste francês XP X31-210 quando comparado com o teste MEP. Para este metal a água deionizada mostrou ser um fluido percolante mais agressivo do que as soluções lixiviantes utilizadas nos outros testes. Este fato, de acordo com Means et. al (1995 apud SILVA, 2001), está relacionado com a solubilização. Por exemplo, a solubilidade do nitrato de chumbo – $Pb(NO_3)_2$ tem comportamento diferenciado diante da água e do ácido. Em água, a solubilidade do $Pb(NO_3)_2$ é de 1 g para cada 2 ml de água, já em ácido nítrico concentrado o $Pb(NO_3)_2$ é insolúvel.

Mesmo havendo diferença entre os dois métodos dinâmicos, os resultados obtidos no trabalho de Silva et al. (2002) sugerem que os testes dinâmicos são mais restritivos para os metais pesados do que os testes NBR 10.005:2004 e TCLP, considerados estáticos, por não haver renovação da solução lixiviante.

Rosa (2001) avaliou blocos cerâmicos com incorporação de escória de aço inoxidável através das normas de lixiviação NEN 7345 e NBR 10.005. Os parâmetros tomados como referência nos testes de lixiviação foram o Cr total e o Cr hexavalente. Segundo os resultados da pesquisa, comparando a norma brasileira com a norma holandesa, a primeira foi a que apresentou as maiores taxas de extração de Cr total e hexavalente. Este comportamento foi explicado, pelo fato de que o teste de lixiviação da norma brasileira recomenda agitação e menor área superficial da amostra que o teste de lixiviação NEN 7345. Segundo John e Ângulo (2003), para produtos da E/S, certamente, o teste de lixiviação mais aceito é o holandês, pois apresenta o fato de permitir identificar o mecanismo de lixiviação predominante. Caso o mecanismo seja o de difusão, é possível estimar os coeficientes de difusividade para as diferentes espécies químicas lixiviadas, e a partir deste a densidade de fluxo de íons por unidade de área superficial.

De acordo com os estudos apresentados, novamente observa-se que as normas e protocolos que existem atualmente para avaliar produtos provenientes da E/S geralmente simulam situações de disposição final dos mesmos e não consideram o seu comportamento durante a fase de uso do seu ciclo de vida.

Justamente para avaliar o comportamento de um resíduo E/S em materiais da construção civil, os estudos de Vollpracht e Brameshuber (2009) e de Vernet et al. (2002) que serão apresentados a seguir, sugerem que, dependendo do uso a que se destina um produto da E/S, alguns aspectos do teste de lixiviação são relevantes, sendo o principal deles o meio líquido, o qual deve ser semelhante ao meio de exposição, simulando condições mais próximas das reais.

No que se refere aos ambientes ou cenários de exposição de resíduos na construção civil, exemplos de diferentes condições de lixiviação incluem construções expostas à infiltração da chuva ou cobertas por esse tipo de água (SLOOT, 1997). A chuva é o mais efetivo fator de remoção de material particulado da atmosfera. Os constituintes químicos presentes na atmosfera influenciam o ciclo de água assim como os materiais depositados pela chuva, afetando além do solo e da vegetação os materiais da construção civil. Os principais contribuintes para a formação da chuva ácida são o dióxido de enxofre (SO_2) e os óxidos de nitrogênio (NO_x) que ao reagirem na atmosfera com água e outros oxidantes originam vários compostos ácidos, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido nítrico (HNO_3). Algumas das principais fontes de poluentes atmosféricos são os processos industriais (fundições, refinarias de petróleo, fábricas de fertilizantes, papel), combustão (carvão, gás natural, gasolina, óleos combustíveis) e também os processos naturais, como as queimadas (FORNARO, 2006).

Vollpracht e Brameshuber (2009) estudaram a relevância do cenário de lixiviação, para a avaliação da compatibilidade ambiental dos elementos minerais presentes em materiais de construção através da comparação entre um teste que chamaram de “teste de irrigação” e o teste de imersão (exposição constante de água). Os materiais de construção avaliados no teste foram paredes (concreto e alvenaria) e um revestimento de cobertura com dimensões de 400mmx300mm. No teste de irrigação (Figura 1a) os pesquisadores utilizaram um bico atomizador com controle de pressão com o objetivo de modelar a intensidade da água, simulando as condições de chuva. A água deionizada proveniente do contato com as paredes foi coletada em reservatório e analisada a cada ciclo de irrigação. No total foram 4 ciclos de irrigação (molhagem/secagem), simulando as precipitações semanais da Alemanha no

período de um mês, ou seja, aos dias 7, 14, 21 e 28 dias com intensidades mínimas, médias e máximas de 0,7mm/h, 1,5mm/h e 3,5mm/h, respectivamente. Os parâmetros analisados foram Cr, V e B.

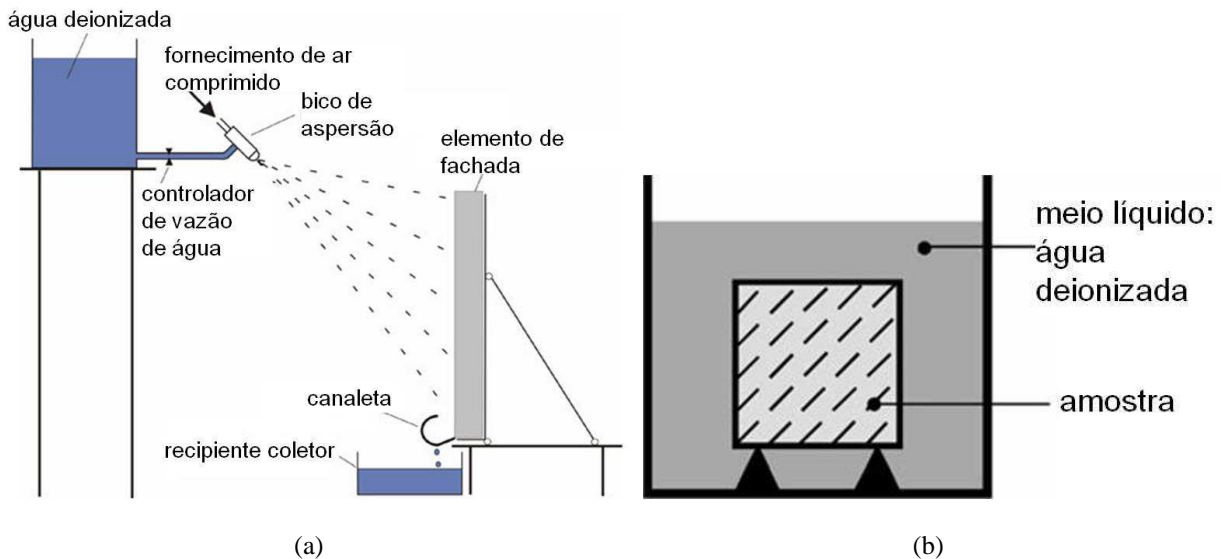


Figura 1 - Croquis dos testes de lixiviação: (a) teste de irrigação e (b) teste de imersão.

Fonte: Vollpracht e Brameshuber (2009)

No teste de imersão (Figura 1b), os corpos de prova foram imersos em água deionizada sendo a mesma trocada e analisada após 1, 3, 7, 16, 32 e 56 dias. A liberação cumulativa durante as seis trocas de água foi calculada através da soma das concentrações dos contaminantes determinadas durante a realização de todo o ensaio. O volume de água utilizado neste teste foi de 80L para cada m² de amostra. Como resultado, foi constatado que, na maioria dos casos, a liberação de Cr, V e B no teste de irrigação é menor que a liberação sob constante exposição à água. Outras constatações foram que a quantidade de substâncias liberadas pelos materiais de construção depende da intensidade da irrigação e que não há correlação entre o volume do fluido percolante e as substâncias liberadas, portanto, havendo diferença entre os cenários de lixiviação.

Vernet et al. (2002) propuseram um teste de lixiviação baseado em um sistema de passagem de água de lençóis freáticos para avaliar a E/S de resíduos perigosos em concreto. O comportamento dos concretos foi avaliado em longo prazo sob a interação natural da água. O método foi desenvolvido para representar cenários reais em contato com águas subterrâneas graníticas (Figura 2).

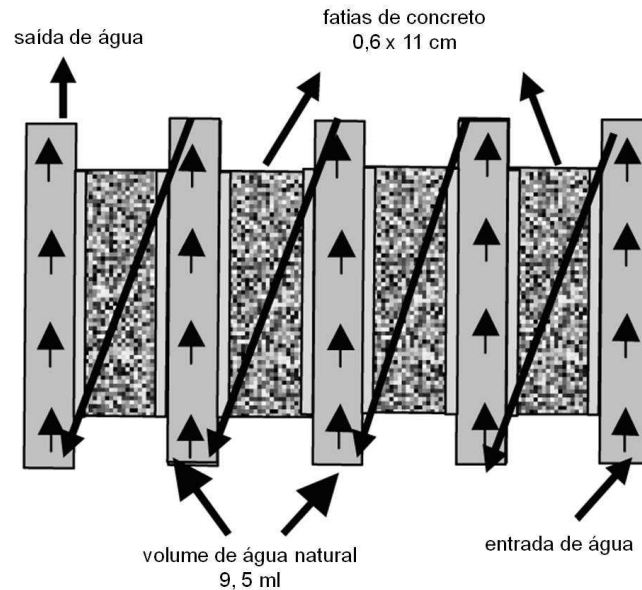


Figura 2 - Teste de lixiviação em concreto.

Fonte: Vernet, et al. (2002)

A Figura 2 mostra o modelo testado para lixiviação, chamado de Teste de Corrida de Água - *Running Water Test*, que foi desenvolvido para representar o cenário de repositórios nucleares profundos em rochas graníticas onde o concreto pode estar em contato com o aquífero, portanto em contato direto com a passagem de água subterrânea granítica. O fluxo da lixiviação afeta o processo de lixiviação devido ao efeito do gradiente de concentração superficial. Os resultados dos testes da pesquisa demonstraram que a diminuição do fluxo de água resulta em um leve aumento da quantidade de cálcio lixiviado, mas não em uma mudança do mecanismo de lixiviação.

O desenvolvimento de testes de lixiviação, apropriados e específicos, ao propósito do uso de materiais contendo resíduos, muitas vezes é necessário. Assim como Vernet et al. (2002), Hohberg et al. (2000) basearam-se em estudos validados para desenvolver um teste de caracterização ambiental em curto prazo para a determinação de lixiviação em concreto. O protocolo inclui um teste de difusão e um teste de aceitabilidade. Segundo os autores, a lixiviação de concretos é um princípio de difusão, que pode ser reproduzido através do teste de lixiviação de imersão - *Tank Leaching Test*, semelhante à norma holandesa NEN 7345. Os resultados do estudo indicaram que a precisão em termos de repetibilidade do teste de imersão é boa e a reprodutibilidade é aceitável.

De uma forma geral, todos estes testes que foram abordados no presente capítulo estão pautados em um mecanismo de lixiviação denominado difusão que é determinado pelos

princípios estáticos e dinâmicos da lixiviação. Tal mecanismo e métodos são explicados nos tópicos a seguir.

2.3 MECANISMO E MÉTODOS DE LIXIVIAÇÃO

Conforme ressaltado nos capítulos anteriores lixiviação corresponde à extração dos constituintes químicos de um material através de um meio líquido com característica ácida (ABNT, 2004). A lixiviação pode ocorrer pela exposição dos materiais em situações naturais, como infiltração e precipitação, ou de maneira simulada em laboratório, através de testes de coluna e batelada. O modo como ocorre a lixiviação é explicado através do seu **mecanismo**.

Do ponto de vista técnico, os procedimentos de lixiviação podem ser classificados em dois tipos, também chamados de **métodos de lixiviação**: os que conduzem a uma condição de equilíbrio durante os ensaios, denominada estática e aqueles que apontam para aspectos dinâmicos de lixiviação.

Já as características de pH, temperatura, complexidade dos compostos, oxidação e redução gradativa do potencial são vistos como **fatores que influenciam na lixiviação**. A maioria dos testes de lixiviação, descritos por normas técnicas, utilizam soluções ácidas, conforme visto na Tabela 2, com o objetivo de simular a situação que é encontrada em aterro, onde a água subterrânea pode ser ácida em função dos ácidos orgânicos. Porém, em testes de laboratório, por exemplo, a literatura internacional considera para a lixiviação tanto o uso de soluções ácidas quanto de água, dependendo da situação que deseja ser simulada.

Para esclarecer estes três aspectos ressaltados nos parágrafos anteriores, os próximos itens irão abordar com mais detalhes o mecanismo e os métodos de lixiviação bem como seus fatores de influência.

2.3.1 Mecanismo de Lixiviação

A lixiviação de constituinte de um sólido inicia através de uma dissolução na água do poro da matriz sólida ou na solução lixivante que permeia o sólido (ROSA, 2001). Essa dissolução normalmente acontece como consequência de reações químicas. Asavapisit; Nanthamontry e Polprasert (2001) salientam que a lixiviação envolve a solubilização de partículas presentes na fase sólida para a água dos poros e seu transporte pelo lixivante através da rede de conexão dos poros. Segundo Guzella (2010), os mecanismos de lixiviação nem sempre são simples e normalmente após a dissolução a taxa de lixiviação é regulada através da difusão.

A difusão é explicada por Lapa (2008) como um fenômeno que explica o transporte de íons ou de moléculas de um meio sólido, líquido ou gasoso, a partir de locais de maior concentração para as de menor concentração. No caso do estudo da lixiviação de componentes de um resíduo que passou por processo de E/S, pode-se presumir que a movimentação dos componentes do sólido tende a ir para a solução lixiviante devido a diferença do potencial químico (concentração) existente entre o sólido e o líquido. A Figura 3 apresenta as etapas, de forma simplificada, do processo de lixiviação que se desenvolve a partir de um material sólido e uma solução lixiviante.

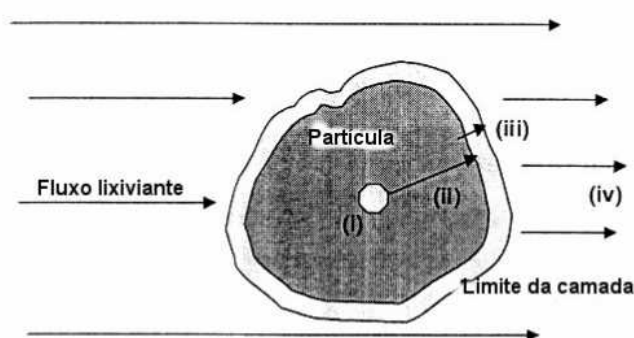


Figura 3 - Etapas do mecanismo de lixiviação.

Fonte: Cohen (1999).

Em (i) é representada a primeira etapa da lixiviação, denominada reação. Nela, as espécies da fase sólida passam para a fase líquida através de mecanismos de dissolução de sais altamente solúveis, solubilização de fases sólidas minerais, controlada através do equilíbrio de solubilidade e pH, liberação da fase sólida por reação química ou complexação com reagentes dissolvidos, dessorção de espécies adsorvidas na superfície do sólido, troca iônica, etc. Normalmente os precipitados formados pelas reações químicas podem passivar resíduos das partículas, reduzindo a velocidade ou bloqueando completamente o transporte através do sólido ou da interface da camada limite por entupimento dos poros.

Em (ii) ocorre a etapa da difusão intrapartícula, onde é observado o transporte para a fase líquida de espécies metálicas do local onde estão contidas para a superfície do sólido, através da porosidade. Na etapa (iii) é observada a transferência de massa externa, onde há o transporte da superfície do sólido até a fase líquida. E por fim, na etapa (iv), ocorre o movimento para fora do sólido na solução líquida através de difusão. Esta etapa recebe o nome de transporte no líquido.

Quando a solução lixiviante apenas entra em contato com o resíduo, de forma não interativa e sem pressão, a difusão pode ser caracterizada por uma lavagem superficial (Figura

4a). Porém, quando a solução lixiviante é forçada entrar em contato com o resíduo, ocorre um fenômeno de difusão-dispersão também chamado de *flow-through*, o qual pode ser observado na Figura 4b (POON e CHEN 1999).

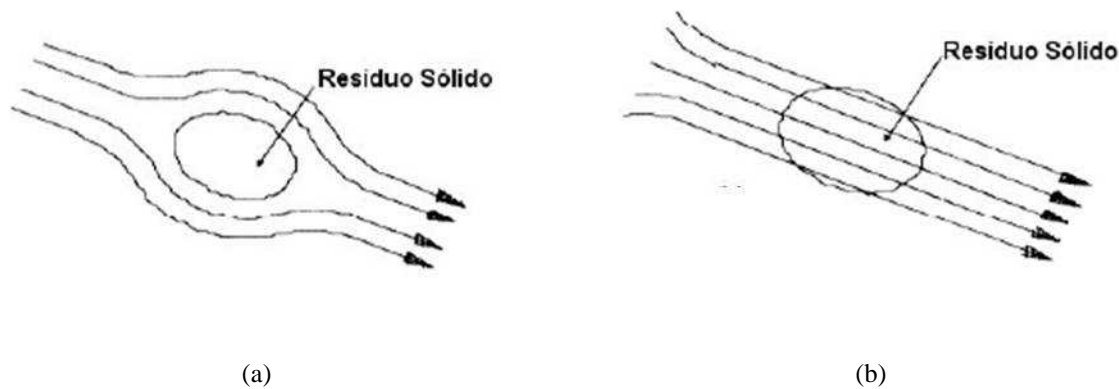


Figura 4 - Regime do escoamento da solução lixiviante: (a) lavagem superficial (b) *flow-through*.

Fonte: Poon e Chen (1999) apud Basegio (2004).

A diferença entre as duas formas de difusão está associada à diferença do regime de escoamento da solução lixiviante, conforme observado nas Figura 4a e Figura 4b. A direção do transporte dos componentes se dá em uma direção única no modelo *flow-through* e em todas as direções no modelo de lixiviação por lavagem superficial, sendo insignificante o efeito da dispersão.

Segundo Rosa (2001), os testes de lixiviação nos quais são empregados modelagens *flow-through* são indicados para estudos do comportamento de resíduos solidificados, em função da habilidade dos mesmos em acelerar processos de lixiviação.

Já a forma de lixiviação por lavagem superficial é muito utilizada para resíduos considerados perigosos estabilizados e ocorre quando um resíduo é menos permeável que o material no seu entorno. O movimento dos contaminantes se dá a partir da superfície da matriz sólida, criando um gradiente de concentração que vai do centro do resíduo até a interface do lixiviante e o contaminante é difundido através do poro do resíduo que está saturado com a solução lixiviante.

Em materiais porosos a água pode penetrar por absorção capilar e, a seguir, ser transportada por difusão, no qual a concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo. Conforme Guzella (2010), duas leis explicam o mecanismo de lixiviação por difusão: uma lei que considera o processo de difusão sob condições de estado estacionário (o gradiente de concentração não varia com o tempo), chamada de 1ª Lei

de Fick e a 2ª Lei de Fick, na qual se tem interesse na variação da concentração com o tempo e a distância.

O processo de lixiviação sendo em regime estacionário e unidimensional, assume a Equação 1 referente à 1ª lei de Fick:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

F = fluxo de certo componente na seção, à distância x em um determinado tempo particular;

D = coeficiente de difusão [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$];

C = concentração [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]; e

x = distância [m].

Já a Equação 2 é usada para descrever a difusão em uma direção (x) quando o gradiente de concentração varia com o tempo (SHEWMAN, 1997):

$$F = -D_e \frac{C \partial}{x \partial} \quad \text{Equação 2}$$

Onde D_e é o coeficiente de difusão efetivo, pois envolve fatores complexos (a 1ª lei de Fick é usada para moléculas e, neste caso, tem-se um resíduo solidificado, envolvendo mais fatores complexos). Quando os testes de lixiviação prevêm que os materiais sejam permanentemente submersos nas soluções lixiviantes, o mecanismo que explica a lixiviação está associado, muito provavelmente, à 2ª Lei de Fick (SHEWMAN, 1997).

Da mesma forma é explicado o mecanismo de lixiviação por difusão que acontece quando o teste de lixiviação é similar à exposição de materiais em chuvas, sendo que, mais dois fatores além do tempo regem o fenômeno da lixiviação. Segundo John e Ângulo (2003) estes fatores são: ciclos de molhagem e secagem na camada externa e difusão para profundidades maiores. Diante deste fato, provavelmente os ensaios com corpos-de-prova submersos em soluções lixiviantes, como os testes de imersão, não sejam os mais adequados para estruturas submetidas a ciclos de molhagem e secagem. No caso da avaliação de um elemento construtivo que é exposto à chuva e, portanto, a intempéries durante sua fase de uso, optar por um teste de lixiviação que difere das condições ambientais reais, pode não reproduzir o resultado real e não representar fielmente o mecanismo de lixiviação que ocorre.

A existência de diferenças com relação às condições de ambiente entre os testes de lixiviação compõem diferentes métodos de lixiviação.

2.3.2 Métodos de Lixiviação

Spence e Shi (2005) classificam os métodos de lixiviação existentes em dinâmicos e estáticos. Quando há renovação da solução lixiviante, é considerado do tipo dinâmico e quando não há renovação da solução lixiviante, o método é julgado estático.

No método dinâmico a solução lixiviante é continuamente renovada em intervalos de tempo pré-determinados e os resíduos E/S são expostos em teste de difusão ou de percolação, onde a dependência do tempo é um fator de extrema importância (SLOOT; KOSSONI, 1995).

Os testes dinâmicos para materiais granulares englobam testes de lixiviação em coluna e em batelada. Os testes de coluna são testes, nos quais, a solução lixiviante passa continuamente através da amostra que está normalmente empacotada dentro de uma coluna (Figura 5).



Figura 5 - Teste de lixiviação em coluna para material granular.

Fonte: Mandarim (2008).

Comparando os testes de coluna com os testes de batelada, os primeiros permitem simular mais de perto a real condição de disposição de um resíduo que os testes de batelada (SILVA, 2001). Isto porque nos testes de coluna, as colunas são preenchidas com camadas de material granular (resíduo) o mais próximo possível da condição original em campo (mesmas densidade e umidade) propiciando a lixiviação de contaminantes a partir da aplicação de quantidades de líquido semelhantes às decorrentes de um aterro.

Já os testes dinâmicos em batelada são os mais indicados para avaliar especificamente resíduos E/S (POON; CHEN, 1999 apud BASEGIO, 2004). A Figura 6 apresenta o equipamento usualmente empregado para procedimentos de lixiviação dinâmicos em batelada.



Figura 6 - Teste de lixiviação em batelada

Fonte: SBS (2011); SPLabor (2011).

Visando relacionar cada método de lixiviação com as normas de lixiviação já abordadas nesta pesquisa, exemplificam-se como métodos dinâmicos de lixiviação, as normas ANS 16.1 elaborada pelo U.S EPA, NEN 7345 elaborada pela NEN e XP 31-210 desenvolvida pela AFNOR. Na norma francesa é recomendado o uso de um agitador na forma de vibracional ou orbital (AFNOR X31-210, 2000).

Já o método descrito na norma TCLP é do tipo estático de lixiviação com agitação que simula a disposição em aterro sanitário de resíduos sólidos urbanos (U.S EPA 1311, 1992).

Assim como a norma TCLP, a norma brasileira ABNT NBR 10.005:2004 também emprega um método de extração do tipo estático com agitação. Este método foi proposto para simular o potencial de lixiviação de um resíduo quando este é disposto em aterro sanitário ou disposto na forma de co-disposição com resíduos sólidos urbanos. A agitação do lixivante e da amostra triturada é efetuada em agitador rotacional do tipo end-over-end, recomendado para teste em batelada. Outros exemplos de testes de lixiviação empregados por normas técnicas que utilizam métodos estáticos são: EP, ANC e DIN.

Segundo Silva (2001), os métodos estáticos englobam testes de lixiviação em batelada para amostras granulares, onde o pH é o fator mais importante. Os testes de batelada envolvem a agitação de uma amostra de resíduo com uma solução lixivante por um

determinado período de tempo e, na maioria das vezes, com controle de pH (exceção norma DIN 38414). Os testes estáticos de batelada são relativamente simples, de baixo custo e muito frequentemente alcançam uma condição de equilíbrio até o final do período da lixiviação, devido principalmente ao tamanho reduzido das partículas utilizadas no teste.

A combinação de certos aspectos de lixiviação dos testes em bateladas e testes em coluna pode colaborar para uma simulação de cenário por longo prazo, como por exemplo, quando se aumenta a passagem de solução lixiviante nas colunas ou quando se aumenta o volume da solução lixiviante em testes de batelada. Estas duas modificações aceleram o modelo de lixiviação e simulam a exposição que ocorre naturalmente em precipitações ao longo do tempo.

Além do tempo e do método de lixiviação, outros aspectos influenciam na liberação de substâncias, como por exemplo, as características da solução lixiviante e do material a ser lixiviado.

2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A LIXIVIAÇÃO

O processo de lixiviação é influenciado por fatores físicos e químicos. A composição química do material avaliado por um teste de lixiviação bem como as características físicas do teste podem afetar direta e indiretamente a liberação de contaminantes de resíduos E/S ou granulares (CONNER, 1990; SLOOT, 1997).

Dos fatores físicos que influenciam a lixiviação, os mais relevantes estão associados à área superficial, o escoamento pela partícula, técnica de agitação e equipamento utilizado bem como as características da solução lixiviante, proporção solução lixiviante/amostra, tempo de contato e temperatura.

A forma do produto é fundamental no processo de lixiviação. Em materiais granulares, exemplificado pelos agregados no caso de materiais de construção, o efeito da área superficial é relativamente mais importante que nos produtos íntegros. Mantendo-se constante o material a ser lixiviado e a solução lixiviante, quanto maior for a relação entre a área superficial e o volume, mais relevantes são os fenômenos superficiais e a velocidade de percolação da solução, e vice-versa (JOHN; ÂNGULO, 2003). A Tabela 3 resume os aspectos de cada influência física na taxa de lixiviação.

Tabela 3 – Fatores que influenciam a lixiviação.

Aspecto físico	Influência na lixiviação
Área superficial do sólido	Quanto menor a granulometria das partículas sólidas, maior a área superficial, aumentando a lixiviação.
Porosidade	Materiais com baixa porosidade são menos permeáveis e irão diminuir a velocidade do fluxo da lixiviação.
Característica da solução lixivante	Soluções lixivantes agressivas com pH moderadamente baixo aumentam a solubilidade de fases minerais contidas em resíduos potencialmente perigosos, aumentando a lixiviação.
Proporção solução lixivante/amostra	Baixa proporção solução lixivante/amostra reduz a solubilidade de certos constituintes. Geralmente altas taxas são mais apropriadas.
Tempo	Quanto menor o tempo de contato entre a solução lixivante e o sólido, menor é a probabilidade de alcançar ou aproximar-se do equilíbrio entre o sólido e o líquido.
Temperatura	A solubilidade de determinados constituintes depende diretamente da temperatura. Geralmente altas temperaturas favorecem a solubilidade dos sais.

Fonte: BASEGIO (2004).

As reações químicas dos constituintes de resíduos inorgânicos compreendem basicamente reações de hidrólise, onde normalmente um metal reage com a água formando um novo composto metálico iônico ou neutro que apresenta diferentes solubilidades entre si. Por sua vez, a solubilização deste novo composto formado está associada à sua própria natureza e a natureza da solução lixivante empregada, assim como temperatura, pressão do sistema e outras variáveis. As regras de solubilidade em água refletem o comportamento físico-químico de determinados elementos (VOGEL, 1992).:

Diante de soluções ácidas, o cromo pode-se apresentar nas suas formas trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}) (SHRIVER et al., 1994) A Figura 7 mostra a distribuição das valências de cromo em solução ácida conforme o potencial de ionização (nE).

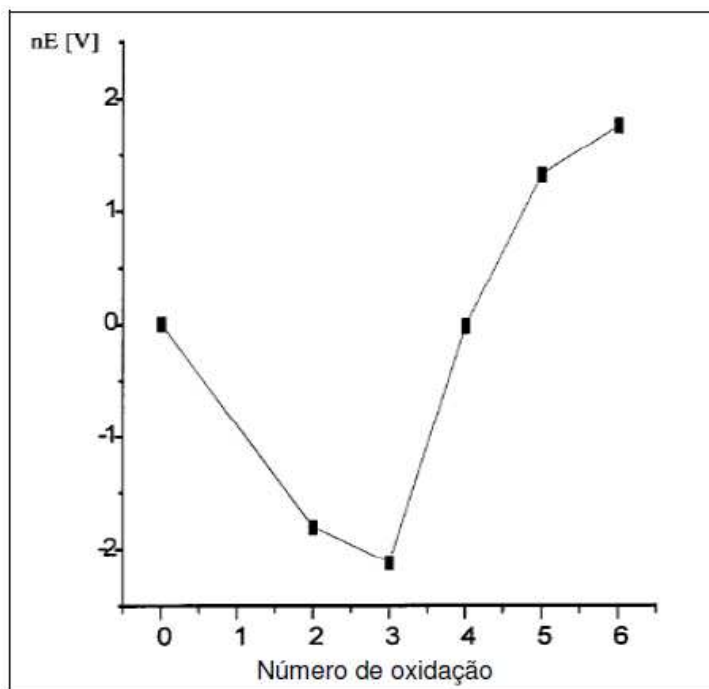
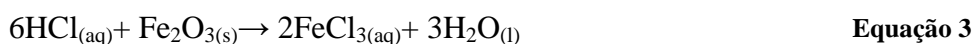


Figura 7 - Distribuição das valências de Cr em solução ácida conforme o potencial

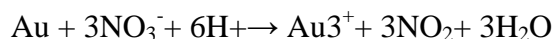
Fonte: Shriver et al., (1994)

Na Figura 7 é possível observar que o cromo, na sua forma Cr^{3+} é muito estável em condições de redução, onde o potencial de ionização é -2, sendo necessária alta energia para conversão desse íon a altos números de oxidação. Consequentemente, temperatura e atmosfera oxidante podem contribuir para uma mudança no estado de valência do cromo, de 3^+ para 6^+ . O Cr^{6+} é instável na presença de doadores de elétrons, por isso há uma tendência do cromo ser dissolvido em contato com soluções ácidas.

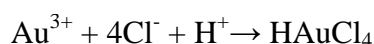
Ácido Clorídrico também é utilizado na solubilização de materiais, é indicado para compostos carbonatados, para alguns óxidos e metais. É um excelente solvente para amostras inorgânicas e orgânicas. Pode-se citar como exemplo a solubilização de óxido de Ferro (III) - Fe_2O_3 , representada nas reações da Equação 3 e da Equação 4.



Tratamento com água régia é outra forma de solubilização, utilizado para solubilização de metais. Consiste em uma mistura de ácido nítrico com ácido clorídrico, sendo este capaz de dissolver platina, ouro, paládio e metais nobres. As reações da Equação 5 e da Equação 6 demonstram a solubilização do ouro em meio ácido.



Equação 5



Equação 6

Existem ainda substâncias que, quando não dissolvidas por ácidos, geralmente podem ser dissolvidas por um fundente inorgânico, suficientemente aquecido para estar fundido. Como exemplos de agentes inorgânicos fundentes podem ser citados:

- pirosulfato de potássio, utilizado para decomposição de alguns óxidos e fosfatos como o óxido de titânio;
- peróxido de sódio e hidróxido de sódio recomendados para solubilização de óxidos de cromo;
- carbonato de sódio anidro, usado para solubilização de materiais silicosos.

Na prática, o lixiviante deve ser aquele que está em contato com o resíduo (ROSA, 2001). A composição da solução lixiviante deve simular as condições ambientais reais de campo, como por exemplo, ambientes salinos (água do mar), presença de gás carbônico e de acidez (chuva ácida) e casos particulares de águas residuárias industriais (FIGUEIREDO, 2008).

A característica de pH da solução lixiviante está entre os fatores químicos que mais interferem na lixiviação. Este frequentemente tem um papel decisivo na lixivialidade de constituintes de resíduos sólidos, além de controlar demais fatores químicos como a complexação com agentes orgânicos ou inorgânicos, potencial redox e ainda reprecipitação ou sorção.

A complexação com agentes orgânicos e inorgânicos permite que constituintes que não são solúveis em condições normais na solução lixiviante, sejam mobilizados e alcancem concentrações superiores a concentrações de equilíbrio da fase mineral presente no sistema (SLOOT; HEASMAN, 1997).

Já o potencial redox influi na mobilidade de alguns metais através de uma matriz sólida quando há presença de agentes oxidantes e redutores. Exemplos de metais que são atacados por reações de oxidação aumentando sua lixiviação são cromo, manganês, ferro e níquel (CONNER, 1990). Em condições redutoras, normalmente a lixiviação dos metais diminui.

No que diz respeito às reações de sorção, estas envolvem moléculas e íons que podem aderir-se à superfície do sólido através de ligações químicas fortes e fracas. As ligações iônicas são caracterizadas por serem enlaces muito fortes entre os átomos envolvidos, já as ligações covalentes e forças de Van der Waals representam forças mais fracas. Muitas das fases sólidas minerais possuem essas propriedades sortivas, que são atribuídas a forças não tão equilibradas na superfície do sólido e, portanto, capazes de ligar constituintes dissolvidos sobre a superfície, diminuindo a lixiviação dos mesmos. Este fenômeno é muito significativo e explica a baixa probabilidade que as espécies sorvidas têm de passarem para dessorvidas quando há ligações fortes, a menos que as condições relacionadas com o pH e potencial redox no lixiviado variem significativamente (SLOOT; HEASMAN, 1997 e ALVES, 1996). Por exemplo, em uma condição de alcalinidade muito elevada no lixiviado, acima do pH 11 ou em circunstâncias ácidas a solubilidade aumenta para a maioria dos hidróxidos metálicos.

2.5 ESTABILIZAÇÃO/SOLIDIFICAÇÃO DE RESÍDUOS

Entre as várias formas de tratamento e disposição dos resíduos sólidos está a estabilização por solidificação (E/S). A E/S é uma forma de realizar o tratamento de resíduos e, especialmente resíduos sólidos perigosos que não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente em que foram gerados na sua condição original (HEREK et al., 2011). Para tanto, necessita do conhecimento das respostas ambientais e estruturais, em função da destinação adequada. Tais respostas são obtidas basicamente pelo estudo das propriedades mecânicas e químicas do resíduo, visando à extrapolação dos dados para longo prazo.

O termo “estabilização”, segundo a U.S EPA. (1999), consiste em técnicas que reduzem o potencial tóxico dos resíduos, convertendo-o em resíduos menos solúveis, móveis ou na forma menos tóxica e a solidificação refere-se às técnicas que encapsulam o resíduo em um material sólido de alta integridade estrutural. Spence e Shi (2005) chamam o produto da solidificação de bloco monolítico.

Brito (2007) esclarece que a solidificação não envolve, necessariamente, interações químicas entre o resíduo e os agentes de solidificação, mas pode ligar o resíduo no material sólido de alta integridade estrutural. Assim sendo, a estabilização por solidificação pode ser entendida como duas etapas que se completam e que ocorrem no momento em que

os agentes aglomerantes entram em contato com os contaminantes e/ou resíduos, sendo então aprisionados quando fixados na matriz e reduzindo sua migração para o meio ambiente. Esta técnica de aprisionamento de materiais é enfatizada pela U.S EPA como "a melhor tecnologia disponível comprovada" regularizada para 57 tipos de resíduos nos Estados Unidos (SHI; SPENCE, 2004).

Geralmente, a E/S pode ser dividida em processos inorgânicos, que levam agentes ligantes inorgânicos, como o cimento, a argila e material pozolânico e os processos orgânicos, que levam agentes ligantes orgânicos, como os polímeros termoplásticos e os termofixantes. Alguns sistemas combinam agentes ligantes inorgânicos com orgânicos.

2.5.1 Estabilização por solidificação em matrizes de cerâmica vermelha

O emprego de argila para E/S de resíduos pode ter como produto final materiais cerâmicos de valor agregado, mostrando-se como um processo promissor. O processo de incorporação de resíduos em material cerâmico pode ser inicialmente explicado pelas propriedades da argila. Segundo Morais e Sposto (2006), Castro (2008) e Monteiro (2009), todos os tipos de argilas são constituídos de argilominerais, os quais são compostos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos, potássio e sódio e também de oxigênio. Além dos argilominerais, as argilas contêm geralmente matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais.

Marangon (2008) salienta que graças aos argilominerais, as argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como, plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação, entre outras que explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas, entre estas o uso para a incorporação de resíduos.

Os argilominerais exercem fundamental importância na E/S de metais. Argilominerais do tipo 2:1, que é o caso da illita, da esmectita, da vermiculita, entre outros, podem demonstrar uma grande potencialidade na remoção de íons metálicos (CHUI, 2005; DA FONSECA; DE OLIVEIRA; ARARAKI, 2006; ABOLLINO, 2008). Porém os argilominerais do tipo 1:1, como exemplo da caulinita, pouco contribuem para a adsorção de íons metálicos (FERREIRA, 2008).

A Figura 8 retrata as características da estrutura dos argilominerais illita e caulinita.

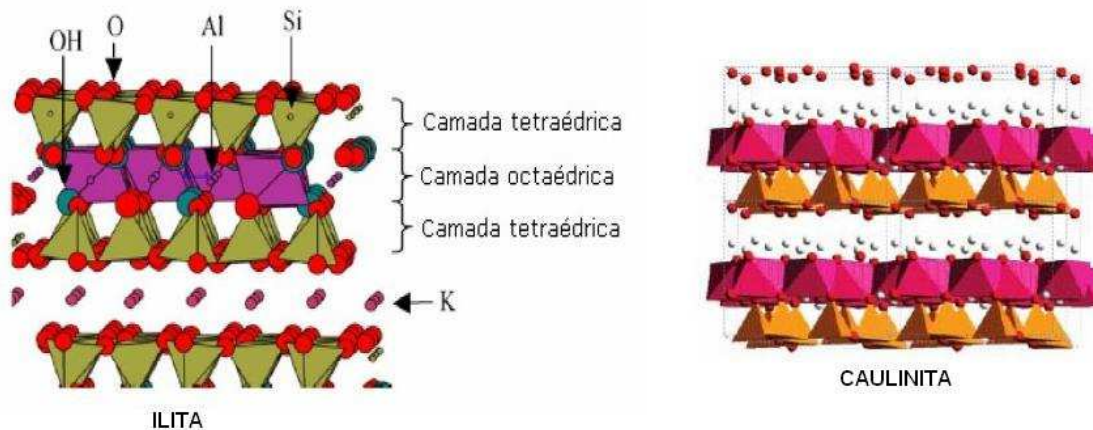


Figura 8 - Estrutura dos argilominerais ilita e caulinita.

Fonte: Ferreira (2008)

As substituições isomórficas nas folhas tetraédricas da ilita (Figura 8) resultam em uma elevada carga negativa, gerando um excesso de cargas que é neutralizado pela presença de potássio (K) no espaço interlamelar da estrutura, impedindo a entrada de água e também de cátions (FERREIRA, 2008), porém, as cargas da superfície externa da ilita podem ser trocadas por outros cátions (PUREZA, 2004). Consequentemente íons metálicos como os de Cr^{3+} podem ser adsorvidos na superfície destas estruturas.

Analisando a estrutura da caulinita na Figura 8 é possível perceber que as folhas tetraédricas, representados em amarelo, estão unidas uma às outras por ligações covalentes assim como as octaédricas, representadas em cor rosa Pink. Os grupos hidroxilas (OH) de uma camada octaédrica se unem com os íons oxigênio (O^{2-}) da camada tetraédrica (representados por esferas vermelhas) através de pontes de hidrogênio, interações dipolares e forças de Van der Waals, resultando em uma forte ligação entre as camadas no plano de clivagem e diminuindo a capacidade de troca catiônica da superfície interna (FERREIRA, 2008).

Câmara (2012) afirma que a capacidade de adsorção, presente naturalmente em alguns tipos de argila é propícia para a incorporação de resíduos inorgânicos e ainda pode ser melhorada consideravelmente através de modificações químicas simples, baseadas na capacidade de troca iônica dessas argilas, passando assim a serem chamadas comercialmente de CAM, iniciais de “complexo argilo-mineral”. Isso faz com que os metais, encontrados na forma de íons, sejam adsorvidos pela argila em uso, porém Verduch e Solana (2000) destacam que não necessariamente a adsorção garante a possibilidade de estes metais estarem completamente inertes.

Machado (2005) salienta que no processo de E/S de resíduo inorgânico em argilas, o próprio processo térmico potencializa as reações químicas entre estes resíduos e os demais componentes da argila (aglomerante). É ao longo deste tratamento térmico que estas matérias-primas sofrem alterações em sua composição química, na estrutura cristalina e na sua microestrutura. Os constituintes das massas cerâmicas que se apresentam estáveis à temperatura ambiente quando são levados a altas temperaturas sofrem reações e mudanças estruturais. Estas mudanças são fundamentais para a obtenção de estabilidade e das propriedades finais e úteis desses produtos. Figueiredo (2008) ressalta que ao utilizar o tratamento térmico como medida para estabilização de materiais e principalmente de contaminantes em uma matriz sólida, é importante avaliar o quão satisfatório ou não foi o processo, inclusive as emissões gasosas por ele geradas, as quais devem ser coletadas e tratadas, porém concorda com Brito (2007) quando menciona que ainda não há uma regulamentação definindo o que fazer passo-a-passo após um processo de solidificação e estabilização. Até 2013, não foi observada nenhuma alteração nesta situação.

Como exemplo de trabalho que utilizou argila para retenção de contaminantes pode ser citado o trabalho de Herek et al. (2011), que avaliaram a E/S de Lodo da Indústria Têxtil em Material Cerâmico, realizando testes com 10 e 20% de lodo seco, sendo que os melhores resultados foram obtidos com adição de 10% de lodo seco em matriz cerâmica. Foram realizados ensaios de resistência à compressão conforme procedimento descrito na NBR 6460, testes de lixiviação segundo a NBR 10.005:2004, testes de solubilização conforme a NBR 10.006:2004, e de absorção de água previsto na NBR 8947.

Brehm et al. (2007) realizaram a reciclagem de Lodo de Fosfatização em cerâmica vermelha. Foram testadas adições de 2,5, 5 e 7,5% de lodo à argila. Os resultados obtidos demonstraram que uma adição de até 5% de lodo de fosfatização no material cerâmico, atende as exigências das normas e literatura. Para avaliar a qualidade do produto cerâmico obtido, foram realizados ensaios de resistência a flexão, absorção de água segundo a NBR 15270-1, ensaios de lixiviação conforme NBR 10.005:2004 e de solubilização conforme a NBR 10006:2004.

Ramos (2009), em sua pesquisa de avaliação da técnica de solidificação/estabilização no tratamento de resíduo têxtil, também utilizou matriz cerâmica, visando a produção de bloco cerâmico de vedação. Foram testadas adições de 5, 10, 15, 20 e 25% de resíduo têxtil em blocos cerâmicos e os resultados demonstraram que, com exceção do teor de 25%, os demais teores adicionados nos blocos cerâmicos não excederam os limites

de qualidade técnica e ambiental do produto final. A caracterização dos blocos cerâmicos foi feita através de análises em microscópio eletrônico de varredura, procedimentos de lixiviação (ABNT NBR 10.005:2004) e solubilização (ABNT NBR 10006:2004), além da determinação do índice de absorção de água e resistência à compressão (NBR 15270-3).

A quantidade e os elementos constituintes dos resíduos que foram utilizados em matriz cerâmica nos trabalhos anteriormente citados podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição dos resíduos utilizados em blocos cerâmicos.

Resíduo	Composição	Quantidade (ppm resíduo)	Quantidade (%)
Lodo de Indústria Têxtil – Hereck et al. (2005)	Chumbo	39,074	0,0039074
	Alumínio	6.106,853	0,6106853
	Cádmio	0,376	0,0000376
	Cobalto	3,006	0,0003006
	Cobre	124,136	0,0124136
	Cromo	18,034	0,0018034
	Ferro	674,031	0,0674031
	Magnésio	3.755,636	0,3755636
	Manganês	31,559	0,0031559
	Níquel	10,519	0,0010519
	Zinco	48,768	0,0048768
	Selênio	26,299	0,0026299
	Cálcio	1.946,799	0,1946799
Potássio	44,071	0,0044071	
Sódio	984,896	0,0984896	
Resíduo têxtil Ramos (2009)	Alumínio	62.966,7	6,29667
	Chumbo	174,7	0,01747
	Cobre	287,5	0,02875
	Cromo	195,0	0,0195
	Ferro	35.172,4	3,51724
	Manganês	1.106,1	0,11061
	Sódio	33.275,3	3,32753
Zinco	294,4	0,02944	
Lodo de Fosfatização Brehm et al. (2007)	Alumínio	4.890	0,489
	Cromo	526	0,0526
	Manganês	1.351	0,1351
	Níquel	659	0,0659
	Cobre	123	0,0123
	Estrôncio	116	0,0116
	Molibdênio	<12	< 0,0012
	Sódio	518	0,0518
	Enxofre	22.575	2,2575
	Potássio	163	0,0163
	Zinco	6.235	0,6235
Fósforo	4.861	0,4861	
Ferro	245.300	24,53	

Tendo por base os dados da Tabela 4, percebe-se que os resíduos são constituídos, na sua grande maioria, por concentrações de metais menores que 1 %, com exceção dos metais ferro e alumínio, os quais aparecem nos resíduos com concentrações de 24,53 e 6,3% respectivamente.

Estes estudos evidenciaram que a técnica de E/S de resíduos é viável técnica e economicamente, uma vez que os custos com a disposição final de resíduos em aterros são diminuídos e a quantidade de matéria-prima bem como os gastos com extração da mesma é reduzida. Obviamente, as vantagens da técnica de E/S estendem-se para benefícios ambientais: evitam-se futuros passivos ambientais, reduzem-se prejuízos ambientais relativos à disposição final e minimizam-se os impactos ambientais decorrentes da extração de matérias-primas diretamente do meio ambiente. Segundo Herek et al. (2011), a E/S é uma forma de realizar o tratamento de resíduos e, especialmente resíduos sólidos perigosos que não podem ser eliminados, reduzidos, reciclados ou utilizados no ambiente na condição original em que foram gerados.

2.5.2 Formas de avaliar a E/S

Grande parte dos trabalhos relacionados com técnicas de E/S como forma de tratamento de resíduos abordados nos tópicos anteriores, utilizaram ensaios de lixiviação e resistência à compressão para avaliar materiais encapsulados. Porém, recentemente, tem-se identificado vários modelos distintos de avaliação da E/S que não seguem somente os padrões físicos e mecânicos usuais. No estudo da incorporação de lodo de indústria têxtil na fabricação de material cerâmico realizado por Herek et al. (2011), o procedimento de avaliação considerou a preparação dos materiais em forno específico sob temperatura de até 800°C, para em seguida efetuar análise de microscopia eletrônica de varredura, além de ensaios de absorção de água e lixiviação utilizando a norma NBR 10.005:2004. Entretanto, LUZ et al. (2006) empregaram ensaios como tempo de pega, resistência à compressão, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e análises térmicas para avaliar o material resultante da E/S de cinzas de combustão de carvão mineral (cinza pesada) em argamassa como revestimento de paredes de alvenaria. Estes ensaios não têm a ver com a eficiência do encapsulamento, mas com o atendimento a outros itens exigidos para o material.

SILVEIRA et al. (2003) avaliaram o tratamento de resíduos da indústria de alumínio com cimento através do tempo de cura dos corpos-de-prova e dos ensaios de resistência à compressão e lixiviação utilizando, assim como Herek et al. (2011), a norma NBR 10.005.

Diante destas constatações, é adequado o emprego de mais de uma forma de avaliação para resíduos tratados por técnicas de E/S, principalmente quando se trata de materiais da construção civil, gerados a partir da incorporação de resíduos e que, assim como demais materiais desta área, exigem especificações mínimas de qualidade.

a) Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de FRX é utilizada para determinar qualitativa e quantitativamente os elementos constituintes de uma amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos (SALVADOR, 2007). O princípio desta técnica está associado à absorção de raios X por parte de uma substância provocando a excitação dos átomos o que permite uma radiação secundária chamada “fluorescência”. Os raios emitidos têm comprimentos de onda característicos para cada um dos elementos que constituem a amostra na proporção dos elementos presentes (FERREIRA, 2005).

b) Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)

A análise por ICP-AES permite a determinação da composição química de metais de modo quantitativo, em níveis de concentrações menores (ppm) e maiores (porcentagem) em uma ampla variedade de amostras.

O princípio fundamental consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio (USP, 2011). Através de uma fonte de excitação (plasma) à alta temperatura (7.000 a 10.000K) são produzidos átomos excitados em uma amostra introduzida sob a forma de neblina no centro do plasma. Estes átomos formados emitem radiação em comprimentos de onda na faixa de 125 a 950 nm, conforme características individuais. As radiações emitidas após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos têm suas intensidades respectivamente medidas por meio de detectores de radiação específicos (foto multiplicadores) e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas pela medição prévia de padrões (REBELO, 2009).

c) Perda ao fogo

A perda ao fogo é uma técnica comum muito utilizada para conhecer a variabilidade das propriedades da argila. Nesta técnica, a diminuição de peso até um valor constante, indica a perda de material devido ao aumento de temperatura. Basicamente indica o teor de matéria orgânica presente na argila e a quantidade de gás e vapor que são formados durante o aquecimento, resultantes da decomposição de carbonatos (SILVA, 2009).

d) Porosidade por injeção de mercúrio

O princípio da determinação da porosidade por intrusão de mercúrio baseia-se no fato de que o mercúrio se comporta como um fluido não-molhante em relação à maior parte

das substâncias. Por consequência, não penetra espontaneamente em pequenos furos ou fissuras destes materiais a menos que se aplique uma pressão sobre ele (UFSC, 2011).

Se uma amostra de um sólido poroso é encerrada num recipiente dotado de um capilar, sendo feito o vácuo sobre a mesma e sendo preenchido o recipiente e o capilar com mercúrio, ao se aumentar a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra reduzindo seu nível no capilar. Registrando-se a redução do nível de mercúrio no capilar e juntamente com a pressão aplicada, uma curva porosimétrica é obtida informando que volume de poros do material foi penetrado pelo mercúrio a uma dada pressão. É possível verificar não somente o volume total de poros (porosidade total), mas também a distribuição de diâmetros (UFSC, 2011).

e) Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

Esta técnica é aplicada para fins de determinação da composição dos elementos de uma área superficial. A MEV é fundamentada na emissão de feixe de elétrons, o qual incide sobre uma amostra provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação entre o feixe de elétrons e amostra (SILVA, 2004). Dependendo da origem dos sinais, têm-se dois tipos de imagens, as imagens captadas por detectores de elétrons secundários e as captadas por detectores de elétrons retroespalhados. Os detectores de elétrons secundários fornecem imagens com alta resolução, possuem grande profundidade de campo e são considerados de fácil interpretação.

A utilização de microsonda acoplada ao MEV, como o Espectrômetro de Dispersão de Energia (EDS), permite observar todo o espectro de raios-x de modo simultâneo. Com isto tem-se uma análise qualitativa rápida dos principais elementos de certa região superficial.

Além disso, outros sinais produzidos pela interação do feixe de elétrons com o material também podem ser utilizados para formar imagens, é o caso do mapeamento por raios-x. Um detector de raios X pode ser acoplado a um MEV, com um dispositivo para a separação dos fótons por energia ou por comprimento de onda. Com isto é possível realizar análises pontuais, identificando os componentes por sua composição química.

É possível mapear os raios X característicos de um elemento, produzindo imagens de quantidade locais do elemento mapeado. Essa técnica, que tem sido referida como mapeamento por raios X característicos, permite identificar os constituintes e avaliar sua

distribuição em uma região analisada de um material com base na sua composição química (GOODHEW; HUMPHREYS, 1988 apud BREHM, 2004).

f) Difração de raios X (DRX)

O uso da técnica de Difração de raios X tem como objetivo determinar qualitativamente as fases cristalinas de um material, ou seja, materiais cristalinos ou com algum caráter cristalino que podem ser identificados pela presença de picos no difratograma. Portanto, em conjunto com uma análise química, pode-se estimar a composição mineralógica da argila (KAZMIERCZAK, 2007).

Segundo Albers et al. (2002), a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, pelo fato de que, na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Além disto, a DRX é um método rápido e preciso.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa do trabalho são apresentadas primeiramente as técnicas de caracterização empregadas no estudo. Na seqüência são abordados os materiais utilizados na pesquisa e suas características. Por fim destacam-se os métodos desenvolvidos para o teste de lixiviação, bem como a metodologia de produção dos corpos de prova de cerâmica vermelha.

3.1 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A argila, o óxido de cromo, a cerâmica, a solução lixiviante e o lixiviado foram caracterizados com emprego das técnicas apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Ensaio empregados na pesquisa.

Materiais	Técnicas de caracterização
Argila	Perda ao fogo Difração de raios-X - DRX Fluorescência de raios-X - FRX
Cr ₂ O ₃	Difração de raios-X - DRX Microscopia eletrônica de varredura - MEV Fluorescência de raios-X - FRX
Corpos de prova de cerâmica vermelha	Difração de raios-X - DRX Microscopia eletrônica de varredura - MEV Fluorescência de raios-X - FRX Porosimetria por injeção de mercúrio
Solução lixiviante e lixiviado	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente - ICP - AES

Para as análises de caracterização da argila, foi coletado aleatoriamente um bloco cru e retirada uma amostra de 1kg.

Para ICP-AES, as amostras foram acondicionadas em frascos devidamente preparados para análise de metais e conservadas com ácido nítrico (HNO₃), pH<2,0.

3.1.1 Difração de raios X (DRX)

Nesta pesquisa, a DRX visou analisar as fases cristalinas dos corpos de prova de cerâmica vermelha, da argila e do Cr₂O₃. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Física da UFRGS, em um difratômetro Siemens D5000, com goniômetro θ - θ . A radiação K α em tubo de cobre nas condições de 40 KV em 25 mA. A velocidade e intervalo de varredura do goniômetro para a análise foi de 2 segundos para 0,02° de graus do goniômetro de 2° a 72° 2 θ . As fases cristalinas são identificadas através da medida das distâncias interplanares e das intensidades relativas dos picos no difratômetro. Os minerais identificados na análise total se

apresentam comparados com os padrões do banco de dados (JCPDS) e identificados/referenciados sobre o pico mais importante e diagnóstico do mineral. As análises foram interpretadas através do software Philips X'Pert em que os picos são indexados no difratômetro.

A preparação da amostra para as análises de DRX consistiu na secagem em estufa e moagem em gral de ágata, para a obtenção de grãos com granulometria inferior à 44 µm.

3.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A FRX foi empregada para determinar qualitativamente a composição química da argila, bem como do Cr₂O₃ e dos corpos de prova de cerâmica vermelha com e sem adição de Cr₂O₃, tendo em vista a falta de padrões correspondentes aos materiais analisados.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da Unisinos através de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia dispersiva, marca EDX 720 HS - Shimadzu do Brasil Comércio Ltda. A preparação da amostra para as análises foi a mesma empregada para as análises de DRX.

3.1.3 Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As análises das micrografias realizadas no MEV tiveram por objetivo, em um primeiro momento, analisar a superfície dos materiais empregados na confecção dos corpos de prova de cerâmica vermelha. A análise concomitante por EDS, com microsonda acoplada ao MEV, objetivou identificar os elementos por sua composição química. Por fim, através de um detector de raios X acoplado ao MEV, foi possível mapear os raios X característicos dos elementos presentes, quantificá-los e verificar a distribuição dos mesmos na área selecionada.

A análise, em baixo vácuo, ocorreu no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise de Materiais do Instituto Tecnológico em Ensaios e Segurança Funcional – ITT FUSE, Unisinos, no equipamento da marca Oxford Instruments, modelo ZEISS EVO LS 15 com analisador Químico EDS.

Para as análises de MEV as amostras foram previamente secas em estufa e serradas em serra de corte microcontrolado, empregando-se álcool isopropílico para resfriamento do disco de corte, a fim de que não houvesse uma perda dos compostos devido a uma eventual solubilização. Após o corte, as amostras foram imersas em álcool isopropílico e dispostas em estufa, a fim de eliminar a água livre presente na amostra. A fim de deixar a amostra com uma boa condutividade elétrica e melhorar o nível de emissão de elétrons ainda

foi necessário realizar a metalização das amostras, que, neste caso, foi realizada com uma fina camada de ouro (Au).

3.1.4 Perda ao fogo

Este ensaio, segundo norma CEMP N° 120, consiste em colocar 1g de amostra, previamente seca em estufa, a 105°C, em forno mufla a 950°C, durante 3 horas. Após, o material é pesado até atingir massa constante. A diferença do peso inicial e final é o resultado da análise. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da Unisinos.

3.1.5 Porosidade por injeção de mercúrio

Esta técnica foi empregada para determinar a porosidade dos corpos de prova sem adição de Cr_2O_3 e com adição de Cr_2O_3 . A partir dos corpos de prova, foram retirados fragmentos com tamanho médio de 7mmx7mmx20mm e mantidos em estufa para secagem. O ensaio foi realizado no LMC da Unisinos em Porosímetro de Instrusão de Mercúrio marca POREMASTER.

3.1.6 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)

Nesta pesquisa, as análises de ICP-AES foram realizadas pelo Laboratório Toxilab Análises Clínicas Ltda., situado em Porto Alegre e tiveram o papel de verificar a concentração de Cr total presente no lixiviado, com limite de detecção de 0,0007 mg/L.

3.2 MATERIAIS

Para a confecção dos corpos de prova de cerâmica vermelha com e sem adição de Cr_2O_3 , foram utilizados os materiais apresentados na sequência.

3.2.1 Argila

A argila utilizada neste estudo é proveniente de uma jazida localizada na região metropolitana de Porto Alegre e foi coletada após a passagem pela extrusora, em uma olaria situada em Porto Alegre, RS (Figura 9).



Figura 9 - Coleta dos blocos extrudados para obtenção da argila.

A coleta da argila extrudada na forma de blocos cerâmicos furados, imediatamente após conformação, teve como objetivo obter uma massa já homogeneizada, visto que normalmente as olarias empregam uma composição de argilas. A massa aproximada de cada bloco era 4kg e, ao total, foram coletados aproximadamente 80 kg de material que foram transportados em sacos plásticos vedados até o LMC da UNISINOS

a) Composição química

A argila utilizada no estudo é composta por Si, Al, Fe, K, Ti e S. Estes elementos químicos foram identificados através de FRX estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química da argila.

Elementos identificados		
Quantidade majoritária	Quantidade minoritária	Quantidade traço
Silício (Si)	Alumínio (Al)	Manganês (Mn)
	Ferro (Fe)	Zircônio (Zr)
	Potássio (K)	Estrôncio (Sr)
	Titânio (Ti)	Vanádio (V)
	Enxofre (S)	Rubídio (Rb)
		Zinco (Zn)

Monteiro (2009) esclarece que Si, Al e Fe são componentes químicos dos argilominerais que, por sua vez, são constituintes das argilas utilizadas para cerâmica vermelha (KAZMIERCZAK, 2007). Com menor expressão, as argilas podem conter ainda outros elementos metálicos como K, Mg, Na e não-metálicos como S, N, C, entre outros (CASCUDO; CARASEK; HASPARYK, 2007).

Brehm et al. (2008) detectaram na argila Si, Fe, Al, K, S e Ti via FRX, assim como Figueiredo (2008) identificou Si, Fe, Al, K, S, Ti, Ca, Mg, Na, Mn e Zr. Portanto, os elementos detectados na argila cerâmica utilizada nesta pesquisa não divergem dos elementos apresentados pela bibliografia.

b) Fases cristalinas da argila

Por meio da análise do difratograma apresentado na Figura 10, pode-se verificar que a argila tem fases características dos argilominerais caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e ilita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), além de quartzo (SiO_2), alumina (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3) e dióxido de titânio (TiO_2).

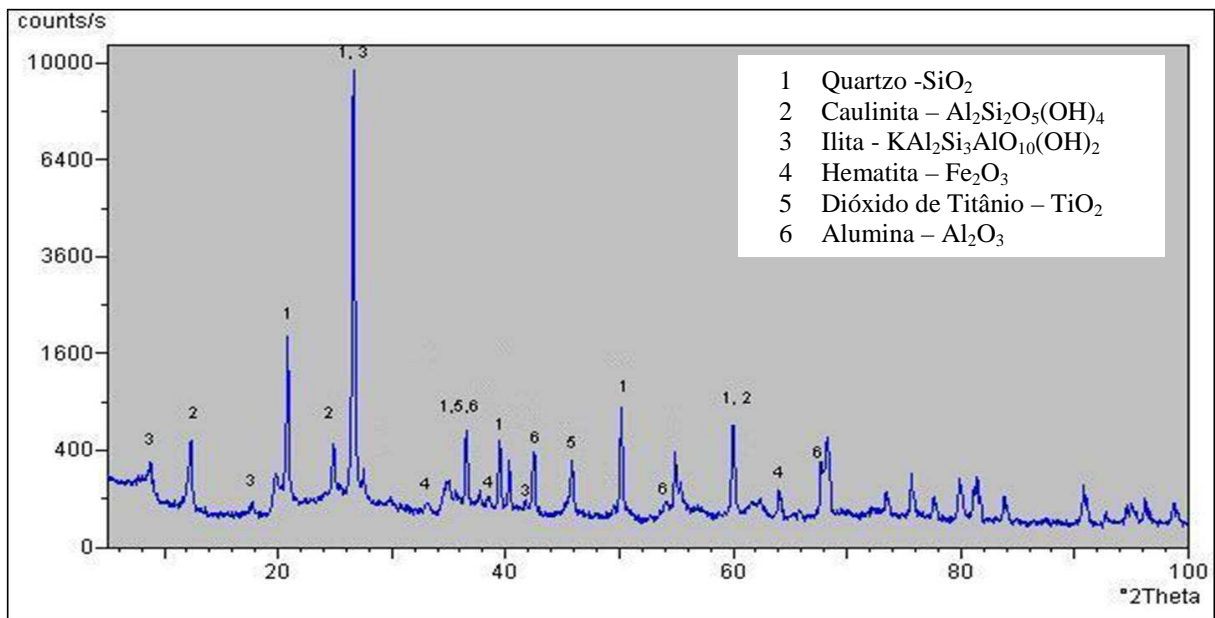


Figura 10 – Difratograma de raios X da argila.

Figueiredo (2008) identificou na argila fases análogas, como o SiO_2 , Fe_2O_3 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, KAlSi_3O_8 , $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Brehm et al. (2008) caracterizou as fases da argila e constatou a presença de SiO_2 e $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$.

Cabe salientar que, tratando-se de matéria-prima, de um modo geral, as argilas que são mais adequadas à fabricação dos produtos de cerâmica vermelha apresentam em sua constituição os argilominerais ilita, de camadas mistas ilita-montmorilonita e clorita-montmorilonita, além de caulinita, pequenos teores de montmorilonita e compostos de ferro (ABCERAM, 2013).

c) Característica microestrutural

A caracterização microestrutural foi analisada em MEV com sinal de elétrons secundários. A aceleração utilizada foi de 15 kV. A análise realizada em MEV permitiu observar a superfície da amostra da argila de forma tridimensional e com um aumento de 2000 vezes. A composição química elementar foi analisada por EDS acoplada ao MEV e está apresentada na Figura 11.

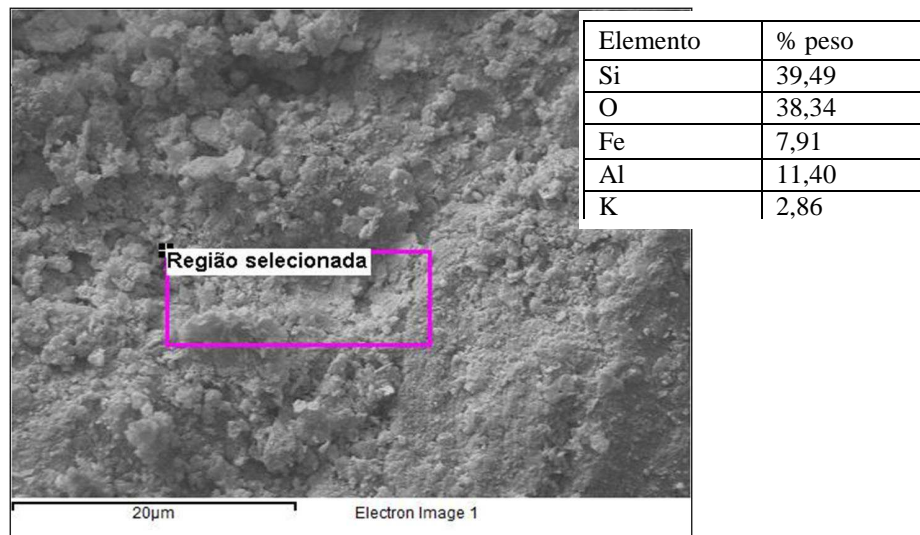


Figura 11 - Amostra de argila analisada via MEV ampliada em 2000x

Conforme apresentada na Figura 11, a área selecionada da amostra de argila apresenta oxigênio (O), Si, Fe, Al e K. Por mapeamento de raios-x característicos foi possível verificar a distribuição do O, Si, Fe e Al em toda a região, conforme apresentado na Figura 12 (aumento de 2.000 vezes).

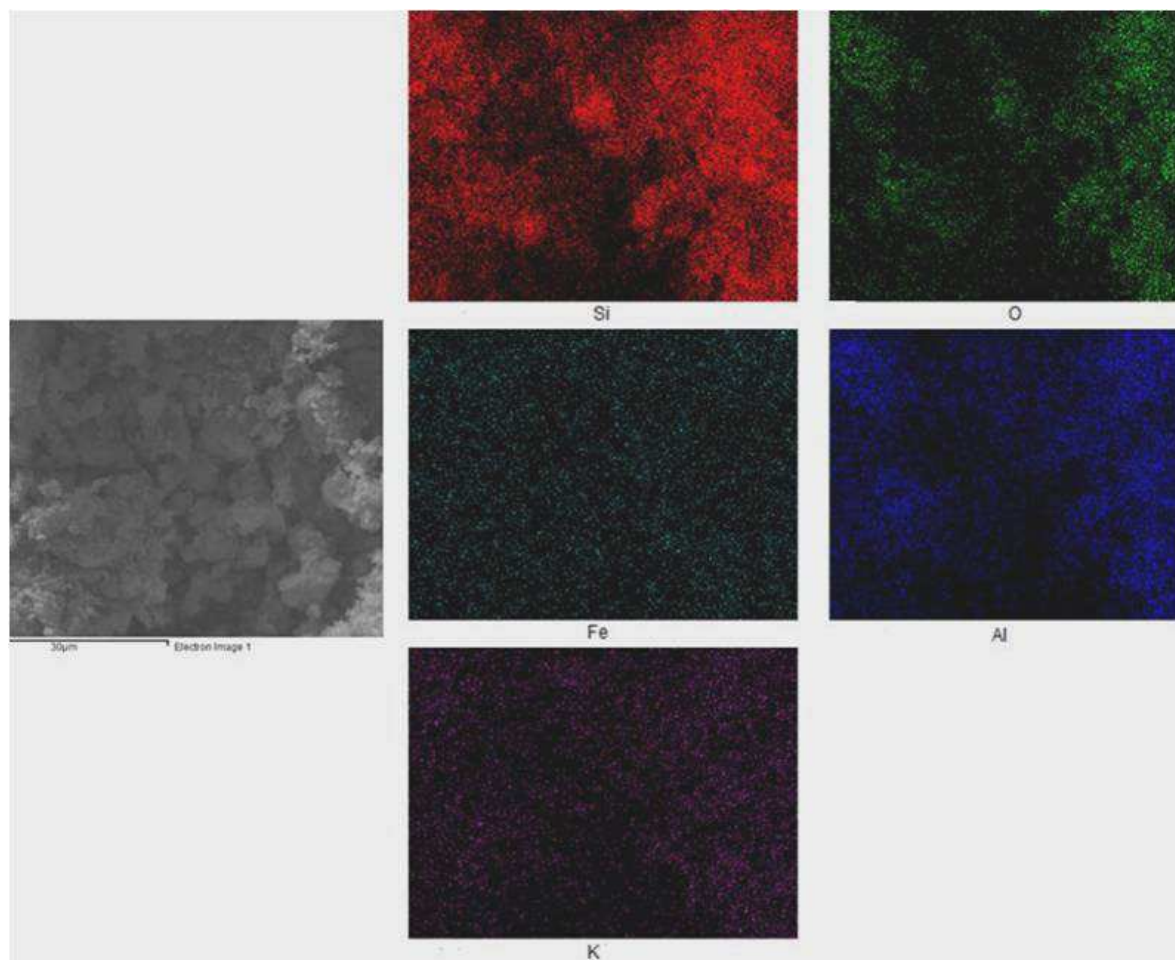


Figura 12 - Mapeamento de raios X característicos da argila para os elementos Si, O, Al, Fe e K.

Na Figura 12 é possível observar que os elementos encontram-se distribuídos em toda área mapeada. O Si é o elemento que se apresenta distribuído de maneira mais concentrada em determinadas regiões da amostra que coincidem com a distribuição do O e do Al. Esta sobreposição indica que os elementos Si, O e Al podem estar associados formando uma ou mais fases que foram detectadas por DRX, como a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$), quartzo (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3).

Fe e K parecem estar distribuídos de maneira menos concentrada e mais abrangente que Si, O e Al, preenchendo as regiões onde estes não são encontrados, o que indica que estes podem estar associados em menores proporções com os elementos Si, Al e/ou O, formando as fases $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ e hematita (Fe_2O_3), detectadas via DRX.

Analisando os resultados obtidos das três técnicas aplicadas à argila, FRX, DRX e MEV, é possível relacionar a presença do elemento majoritário Si bem como da maioria dos elementos em menor quantidade detectados na FRX, como Al, Fe, K e Ti foram confirmados na análise via DRX. A DRX mostrou como os elementos detectados na FRX estão combinados sugerindo as fases características dos argilominerais caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e

ilita ($KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$), além de quartzo (SiO_2), alumina (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3) e dióxido de titânio (TiO_2). Estas fases são conhecidas pela literatura como argilominerais e minerais acessórios, constituintes da argila que, por sua vez é utilizada para a confecção de componentes de cerâmica vermelha (KAZMIERCZAK, 2007).

Além disso, os resultados observados em MEV corroboram com os resultados obtidos em FRX, ou seja, a composição da argila observada em MEV é semelhante à observada na análise via FRX. Com isto podemos caracterizar a amostra como sendo homogênea. A Tabela 7 apresenta os elementos identificados na FRX e associa com as fases detectadas na DRX.

Tabela 7 - Elementos químicos identificados via FRX e constituintes das fases cristalinas da argila.

Fases detectadas na DRX	Elementos identificados via FRX				
	Si	Al	Fe	K	Ti
Quartzo - SiO_2	x				
Caulinita - $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	x	x			
Ilita - $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$	x	x		x	
Hematita - Fe_2O_3			x		
Dióxido de Titânio - TiO_2					x
Alumina - Al_2O_3		x			

Analisando a Tabela 7 percebe-se que foram detectadas seis fases cristalinas na amostra de argila. O Si está associado a três fases distintas assim como o Al. Considerando que o elemento majoritário é o Si, verifica-se que o mesmo é capaz de participar da constituição de metade das fases cristalinas detectadas na amostra. Já o Fe está associado a apenas uma fase, a Fe_2O_3 . O K está associado à única fase constituída por este elemento, a $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$. O S foi o único elemento em menor quantidade que não foi possível associar à nenhuma das fases encontradas na DRX da amostra de argila. Os elementos traços também não foram identificados em fases detectadas na DRX. Este fato pode estar relacionado a duas possibilidades: a formação de uma pequena quantidade de fase cristalina, abaixo do limite de detecção da DRX ou que esta fase formada não é cristalina (SANTOS, 1989).

Nem todos os elementos químicos detectados na FRX foram identificados por EDS acoplada ao MEV. Os elementos Ti e S não foram detectados, fato que está associado ao limite de detecção da técnica que é da ordem de 1% (DUARTE, 2003). Estes elementos foram classificados como de menor quantidade em FRX, quantidade esta que pode variar na faixa de 1 a 10% (DAL MOLIN, 2007), logo estes elementos podem estar muito próximos do limite mínimo de detecção do MEV. Os elementos químicos confirmados por esta técnica foram Si, Al, Fe e K e foram mapeados por raios X característicos.

d) Perda ao fogo da argila

O percentual de Perda ao Fogo (PF) apresentado pela argila foi de 4,65%. A propriedade de PF fornece informações sobre a quantidade de água de constituição e/ou matéria orgânica existente na argila (FIGUEIREDO, 2008). Tendo em vista que a PF é uma análise característica da argila para verificar sua propriedade cerâmica, o valor máximo estipulado para a perda ao fogo da argila, visando à utilização em cerâmica vermelha, deve ser inferior a 10% (SANTOS, 1989). Nota-se, portanto, que a argila empregada nesta pesquisa apresenta propriedade cerâmica que favorece o uso para a confecção dos corpos de prova.

3.2.2 Óxido de cromo III - Cr₂O₃

O Cr₂O₃ utilizado nesta pesquisa tem o propósito de representar o Cr total contido em resíduo e que pode conferir periculosidade ao mesmo, segundo a norma ambiental brasileira de resíduos sólidos ABNT NBR 10.004:2004. A proveniência do Cr₂O₃ é do fabricante Sigma-Aldrich.

A aparência do Cr₂O₃ é de um pó com coloração verde escura. A dimensão média das partículas do pó é de 50µm e a pureza do Cr₂O₃ corresponde a 98%, conforme dados contidos no Certificado de Análises do fabricante.

a) Composição química

O Cr₂O₃ é composto essencialmente por cromo, conforme análise qualitativa por FRX apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Fluorescência de raios-x do Cr₂O₃.

Elementos identificados		
Quantidade majoritária	Quantidade minoritária	Quantidade traço
Cromo (Cr)	-	Sódio (Na) Enxofre (S) Silício (Si)

Os elementos Na, S e Si constituem apenas elementos traços da amostra. Portanto, o Cr₂O₃ utilizado na pesquisa caracteriza-se por ser um produto de elevada pureza, justamente por apresentar essencialmente o Cr como constituinte e elementos traços que possivelmente fazem parte das impurezas contidas que foram declaradas pelo próprio fabricante, no certificado de análises.

b) Fase cristalina Cr_2O_3

Os picos apresentados no difratograma da Figura 13 referem-se à fase Cr_2O_3 , indicando que o óxido utilizado na pesquisa possui elevada pureza e corroborando com os resultados obtidos na FRX

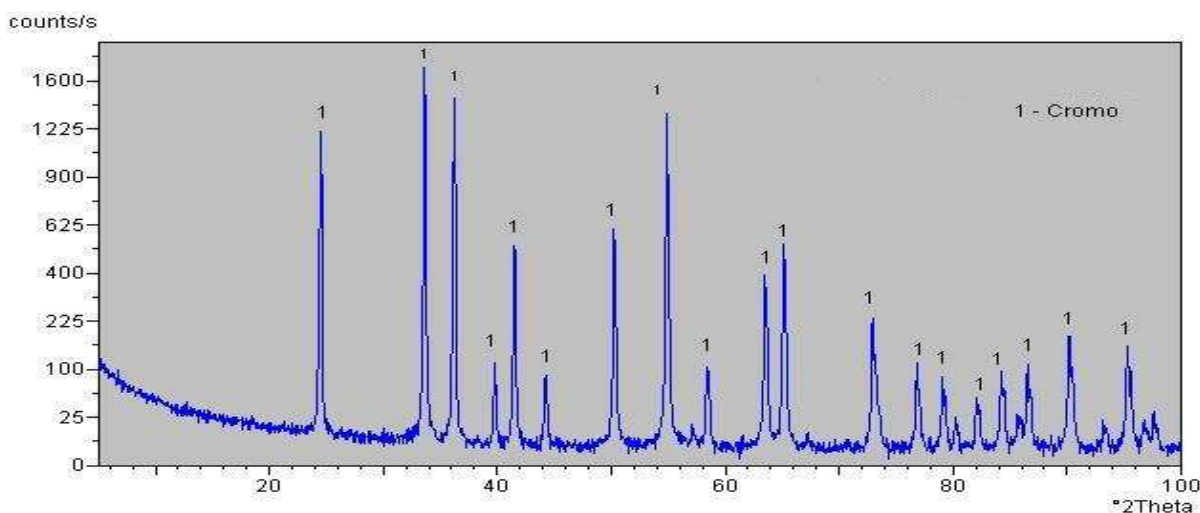


Figura 13 - Difratograma de raios X do Cr_2O_3

c) Característica microestrutural

A superfície da amostra foi analisada utilizando elétrons secundários em MEV e uma aceleração de 20 kV. Através da microssonda EDS acoplada ao MEV identificou-se os elementos Cr e O na região selecionada e as proporções foram de 81,76% para o Cr e 17,24% para o O. A proporção destes elementos sugere a fase Cr_2O_3 , a qual foi detectada via análise DRX.

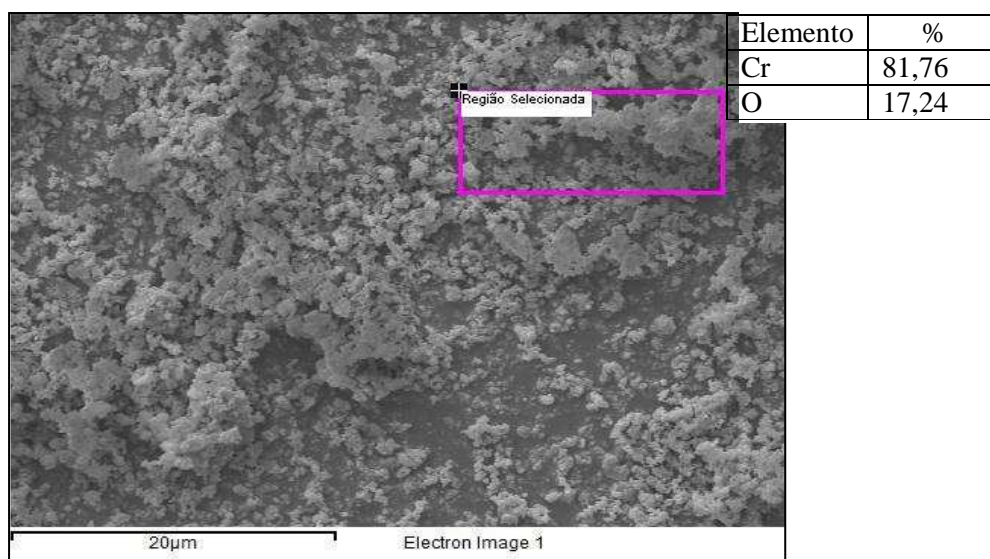


Figura 14 – Micrografia do Cr_2O_3 – aumento 1000x.

3.3 MÉTODOS PARA TESTAR A E/S POR LIXIVIAÇÃO

Para os dois testes de lixiviação sugeridos nesta pesquisa, denominados teste de imersão e teste de irrigação, foram utilizados sistemas propostos, desenvolvidos e montados por esta pesquisa. Os modelos desenvolvidos têm a finalidade de simular uma condição real de exposição da amostra à chuva ácida ou ao contato mais prolongado com uma solução ácida. No entanto, por se tratar de ensaios de laboratório, os sistemas foram construídos em uma escala reduzida e a aceleração do processo ocorreu em função da concentração adotada do meio lixiviante e de exposição da amostra a ciclos de molhagem e secagem.

Os ensaios de ambos os testes foram executados em sala climatizada do Laboratório de Análises Ambientais, com temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $70 \pm 5\%$.

3.3.1 Teste de imersão

A proposta para execução deste teste consiste na imersão de um corpo de prova no reservatório, preenchido com a solução lixiviante. O ciclo da renovação da solução lixiviante adotado foi de 7 dias em 4 repetições, totalizando 28 dias de imersão. A cada renovação da solução lixiviante, o lixiviado é coletado em frascos devidamente preparados para acondicionar a amostra para análise de metais e, posteriormente analisado pela técnica de ICP –AES. Na Figura 15, pode ser visualizada a imagem dos corpos de prova sendo submetidos ao teste de imersão.

O reservatório de vidro tem dimensões de 30 cm de largura, 50 cm de comprimento e 15 cm de altura. A espessura do vidro do reservatório é de 5 mm. Compõem ainda o reservatório, dois apoios de vidro na base interna do reservatório. Os apoios com as dimensões de 30 cm de comprimento e 5 cm de altura encontram-se fixados paralelamente um ao outro, distanciados em 17 cm, de modo a garantir que a amostra de bloco cerâmico não fique em contato direto com o fundo do reservatório e seja envolvido em todas as faces por um volume mínimo de solução. O reservatório possui ainda uma tampa de vidro (Figura 16).

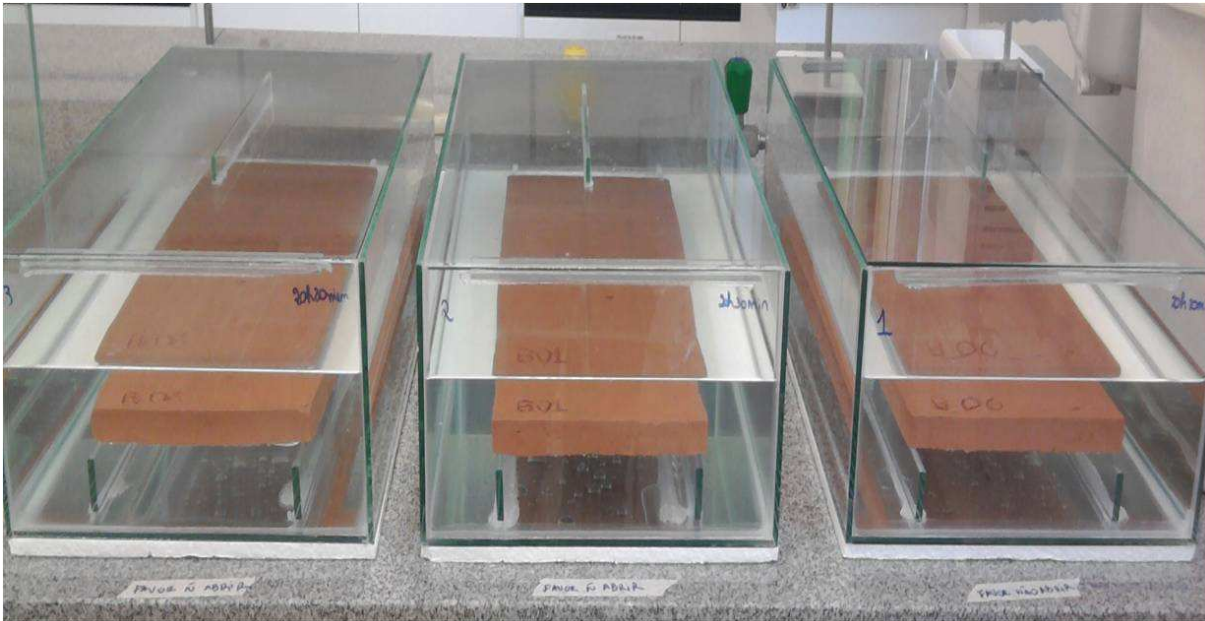


Figura 15 - Execução de ensaios de teste de imersão.

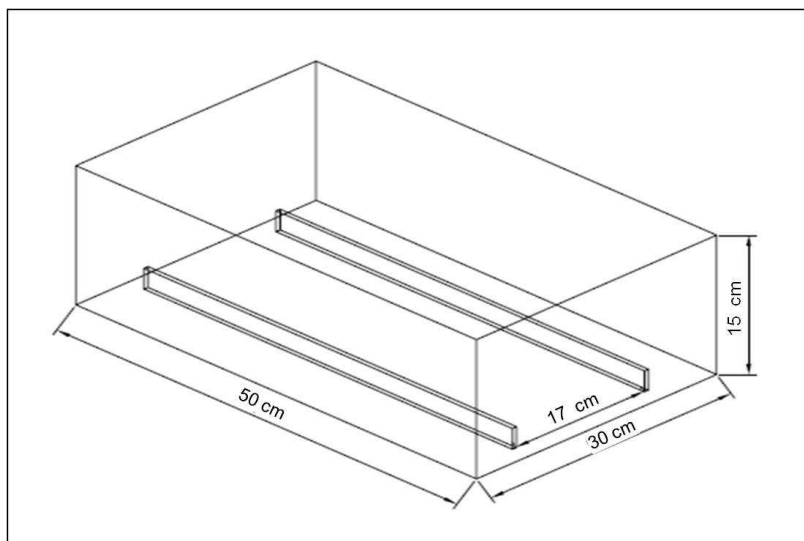


Figura 16 - Reservatório de vidro utilizado no teste de imersão.

3.3.2 Teste de irrigação

O teste de irrigação proposto compreende no gotejamento de uma solução lixiviante, sobre um corpo de prova. Este procedimento foi conduzido dentro de um reservatório de vidro, descrito na sequência. A irrigação da solução lixiviante é realizada com uma vazão média de 7,8 ml/min. Este controle da vazão foi realizado em proveta graduada e calibrada, com auxílio de um cronômetro.



Figura 17 - Esquema de distribuição da solução lixiviante.

A molhagem e secagem do corpo de prova se deu em 4 ciclos. Cada ciclo compreende: molhagem do corpo de prova por irrigação de gotas de solução lixiviante durante 24h e secagem do corpo de prova em umidade e temperatura ambiente por 6 dias. No total foram 28 dias de ensaio. A cada ciclo o lixiviado foi coletado em frascos devidamente preparados, para acondicionar amostras destinadas à análise de metais. As soluções coletadas foram devidamente conservadas para posterior análise por ICP-AES. A imagem da Figura 18 retrata a execução do teste de irrigação. Os corpos de prova permaneceram durante o período do teste dispostos com uma inclinação de 45 graus.



Figura 18 - Execução dos ensaios de teste de irrigação.

Para o teste de irrigação foi utilizado um reservatório de vidro com 30 cm de largura, 30 cm de comprimento e 77 cm de altura. Na Figura 19 é possível observar o modelo do reservatório que foi utilizado para este teste. Empregou-se vidro de espessura de 5 mm.

Apoios de vidro com as dimensões de 20 cm de comprimento e 20 cm de altura encontram-se fixados paralelamente um ao outro, na base interna do reservatório. Os apoios têm a função de fazer com que o corpo de prova fique suspenso, evitando o contato com o volume já lixiviado.

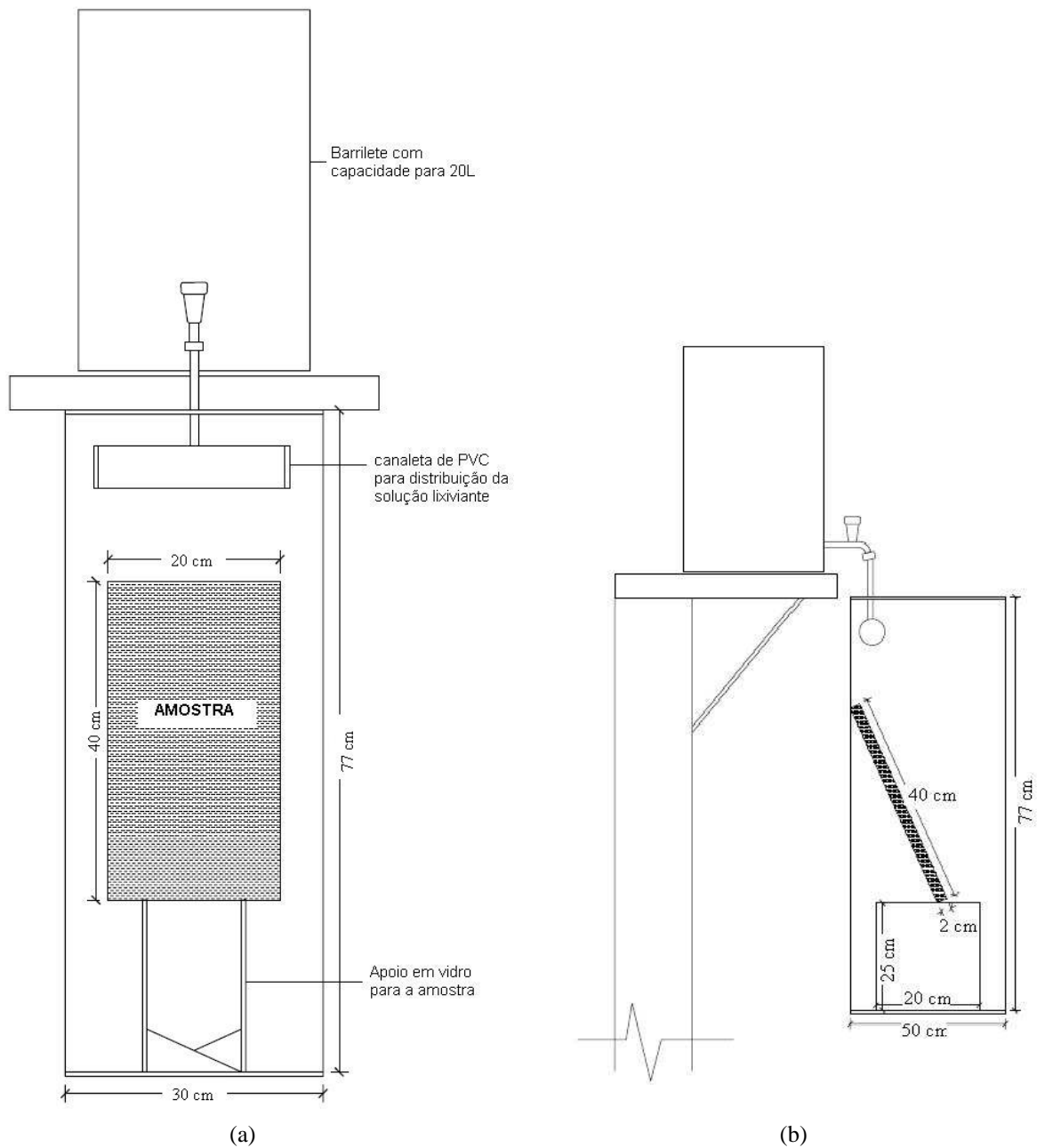


Figura 19 - Reservatório de vidro utilizado no teste de irrigação: (a) vista frontal e (b) perfil.

Na parte superior do reservatório um cano branco de PVC de 5 cm de diâmetro e 22 cm de comprimento com as extremidades fechadas encontra-se horizontalmente fixado no topo do reservatório (Figura 17). Este aparato tem como objetivo distribuir a solução lixiviante por meio de irrigação. Para tanto, o cano de PVC possui furos de 2,5 mm de diâmetro distribuídos em linha reta com espaçamento de 1cm entre furos. A alimentação da solução lixiviante no cano de PVC se dá através de um orifício de 1,5 cm de diâmetro.

Compõe ainda o teste de irrigação um reservatório (barrilete) de PVC com capacidade de 20 litros, para armazenar e abastecer, de forma contínua e com vazão constante, o sistema de irrigação com a solução lixiviante. A altura de posicionamento do barrilete em relação ao sistema de irrigação é de 20 cm.

3.3.3 Solução lixiviante

A solução lixiviante para uso nos testes de lixiviação compreendeu uma solução de ácido nítrico ajustada para pH $3,0 \pm 0,05$. Para tanto, foi utilizado ácido nítrico 0,1N (Merck).

Para cada teste foi empregado o mesmo volume de solução lixiviante de 11,2 litros. Tomou-se como base para o dimensionamento deste volume o maior nível de precipitação (140 mm) registrado pelo Instituto de Meteorologia na estação de Porto Alegre nos últimos 50 anos (INMET, 2012).

3.3.4 Teste de lixiviação da ABNT NBR 10.005:2004

Para fins de análise dos métodos de lixiviação proposto, os corpos de prova sem adição de Cr_2O_3 e com adição de Cr_2O_3 , respectivamente CP0 e CP1, foram submetidos à análise de lixiviação também pelo método da ABNT NBR 10.005:2004, conduzida no Laboratório Alac Ltda, localizado na cidade de Garibaldi/RS.

3.4 PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O teste de imersão e o teste de irrigação foram realizados com os corpos de prova tipo CP0 e CP1. Foram ensaiados 3 corpos de prova de cada tipo para cada um dos métodos aplicados e um quarto corpo de prova foi reservado para as caracterizações das amostras sem serem submetidas aos testes de lixiviação. Os corpos de prova de cerâmica vermelha foram confeccionados no Laboratório de Materiais da Construção Civil - LMC, sem adição de Cr_2O_3 e com a adição de 0,05% de Cr_2O_3 na argila. No total foram 14 corpos de prova confeccionados, 7 contendo apenas argila e água e 7 contendo argila, água e Cr_2O_3 (Tabela 9).

Tabela 9 - Formulações e denominações dos corpos de prova de cerâmica vermelha.

Denominação	Formulação	Nº de amostra/Ensaio
CP0	3,4 Kg de argila + 2% água	3 amostras /Teste de irrigação
		3 amostras/Teste de imersão
		1 amostra/MEV;DRX, FRX, porosidade
CP1	3,4Kg de argila + 0,05% de Cr ₂ O ₃ dissolvidos em 2% água	3 amostras /Teste de irrigação
		3 amostras/Teste de imersão
		1 amostra/MEV;DRX, FRX, porosidade

3.4.1 Fôrma para moldagem dos blocos cerâmicos

Para a modelagem dos corpos de prova de cerâmica vermelha utilizou-se uma fôrma de aço com as seguintes dimensões internas: 20 cm de largura, 40 cm de comprimento e 2 cm de altura (Figura 20). A fôrma foi confeccionada pelo Laboratório de Engenharia Mecânica da UNISINOS.

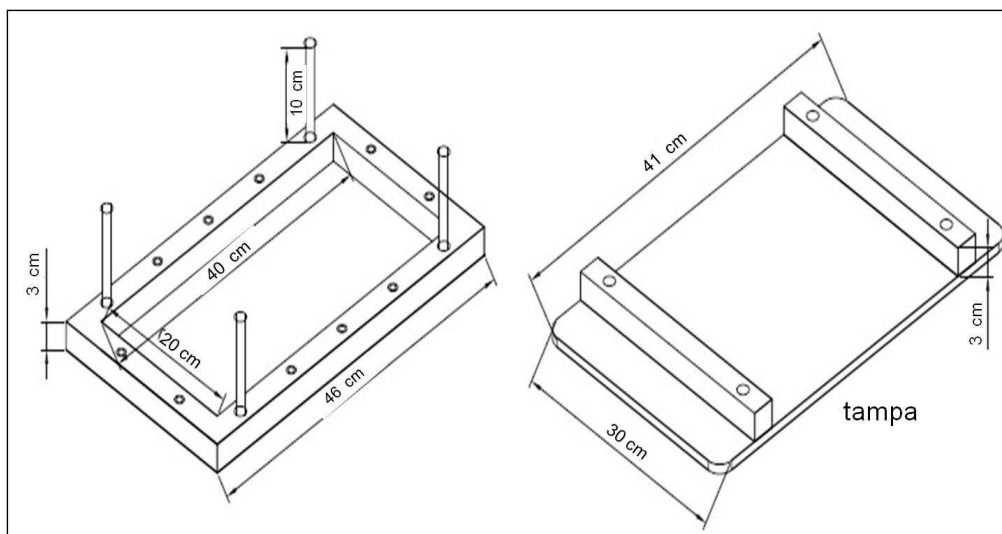


Figura 20 - Fôrma utilizada para moldagem dos corpos de prova.

3.4.2 Moldagem dos corpos de prova

Primeiramente foi realizada a pesagem da argila em balança eletrônica de precisão. Como já foi comentado, a argila coletada se encontrava na forma de blocos de 6 furos recém-extrudados (Figura 21a). Para conformar os corpos de prova deste trabalho, a primeira etapa foi transformá-los em uma massa disforme e homogênea, o que foi realizado com o auxílio de um martelo de borracha e espátulas.

Com o martelo de borracha o bloco de 6 furos foi compactado, ficando a argila com uma espessura média de 2cm (Figura 21b). Com a espátula, a massa foi fracionada em

pequenos pedaços, para facilitar a incorporação de água (Figura 21c). A água utilizada nas formulações foi borrifada sobre os pedaços de argila (Figura 21d).

Antes de ser colocada na fôrma de moldagem a argila foi compactada novamente com o martelo de borracha, de modo que formasse uma placa com as medidas aproximadas da fôrma. Utilizou-se na fôrma o desmoldante à base de água Botatop DM-W da MC-Bauchemie Brasil Indústria e Comércio Ltda.

O processo de moldagem se deu através da prensagem da placa em prensa do LMC (Figura 21e), aplicando uma carga de cinco toneladas. Em seguida, procedeu-se à desforma.

Este procedimento foi repetido para todos os corpos de prova. Os mesmos permaneceram 48 h secando ao ar, em temperatura ambiente em torno de 25°C e umidade relativa do ar de aproximadamente 55 %. A etapa seguinte foi a secagem para eliminação da umidade em estufa a 110°C por 24h (Figura 21h), no LMC.

Por fim, a sinterização dos corpos de prova se deu em forno elétrico tipo mufla (Figura 21i) à temperatura de 850°C, com taxa de aquecimento de 150°C/h e com tempo de patamar de 12 horas, considerando que, de forma geral, as olarias trabalham com temperaturas de queima próximas a esta, no sentido de diminuir custos energéticos. Após a sinterização, os corpos de prova foram pesados, medidos e mantidos em sala climatizada (Figura 21j), no Laboratório de Análises Ambientais, à temperatura de 23±1°C, até a realização dos testes de lixiviação.

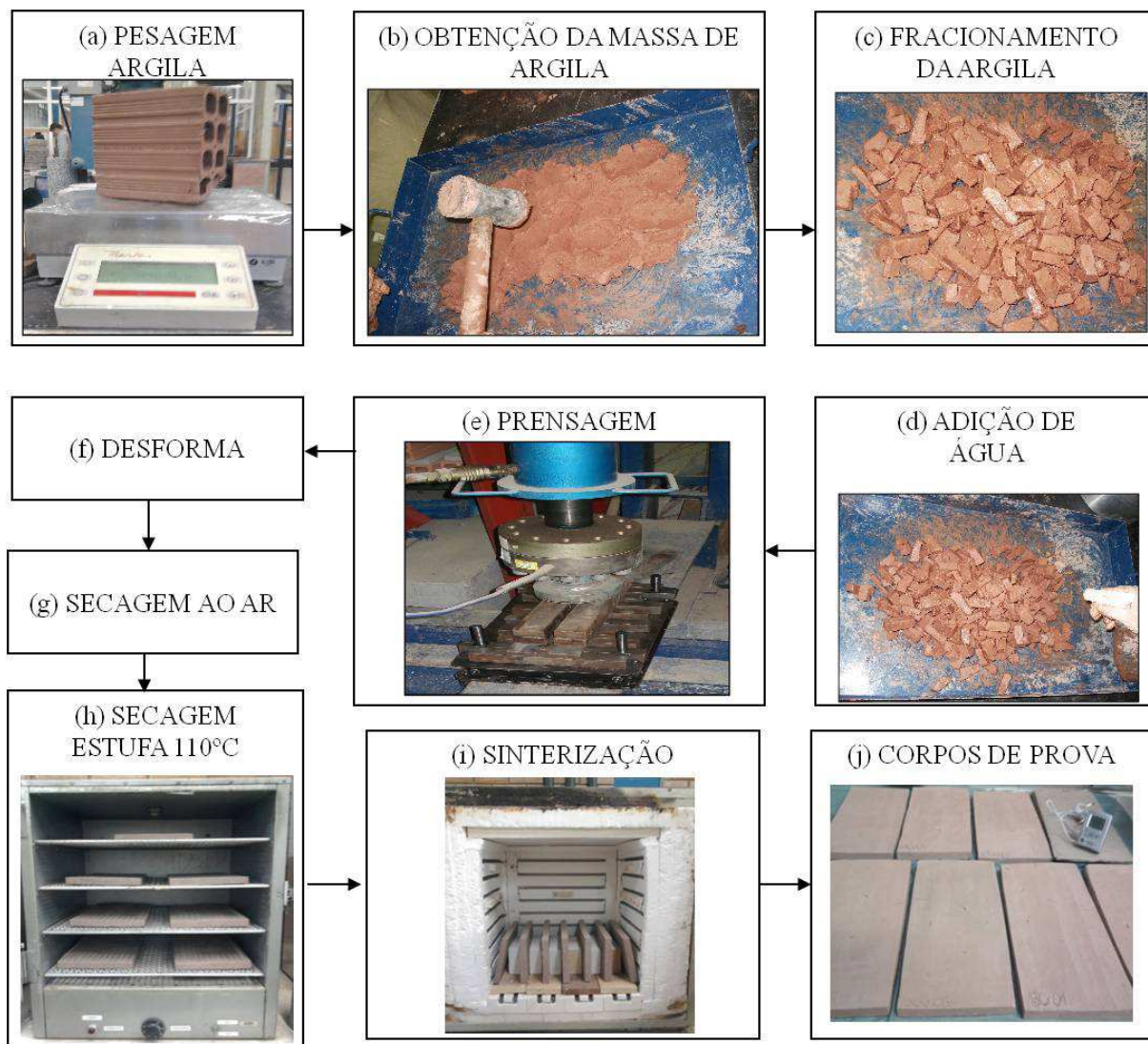


Figura 21 - Etapas do processo de confecção dos corpos de prova.

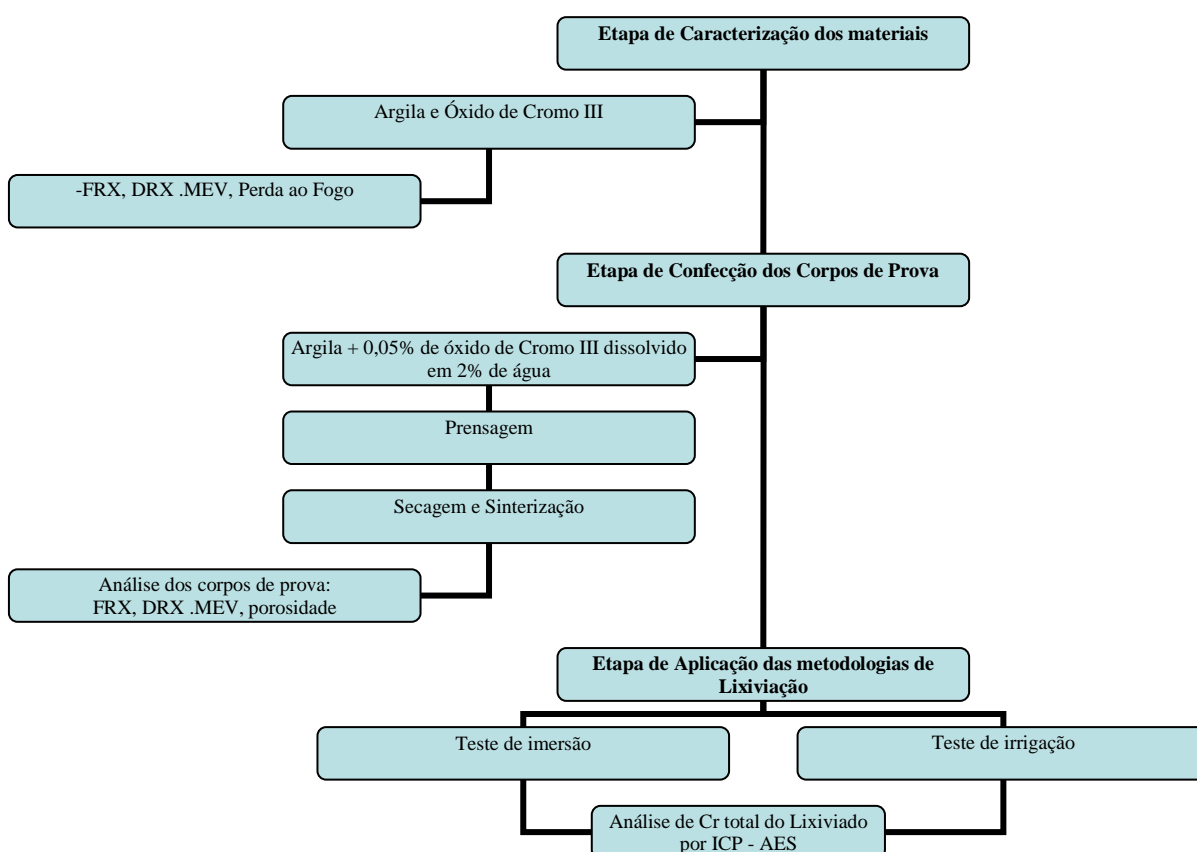
Para a confecção dos corpos de prova com óxido de cromo foi seguido o mesmo fluxograma da Figura 21 e o Cr_2O_3 foi incorporado diluído na água borrifada na argila. A quantidade de Cr_2O_3 utilizada na formulação foi estabelecida com base nos trabalhos abordados na revisão bibliográfica desta pesquisa. A partir da sinterização da Tabela 4, que apresenta três estudos desenvolvidos com a incorporação de resíduos contendo Cr empregados em matriz cerâmica, selecionou-se os dados de teor de Cr que são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Quantidade de cromo adicionado em matriz cerâmica.

Estudos com resíduos contaminados com Cr	Quantidade utilizada em matriz cerâmica (% em massa)
Lodo de Indústria Têxtil - Hereck et al. (2005)	0,0018
Resíduo têxtil - Ramos (2009)	0,0195
Lodo de Fosfatização - Brehm et. al (2007)	0,0526

Analisando a Tabela 10, é possível observar que a maior quantidade de Cr que foi adicionada na forma de resíduo em matriz cerâmica foi de 0,0526%. Na presente pesquisa adotou-se este valor arredondando-o para 0,05%. O Cr_2O_3 foi pesado em balança analítica e a solução para aspergir na argila foi preparada no Laboratório de Análises Ambientais.

Resumidamente, as etapas do programa experimental encontram-se no fluxograma da Figura 22.

**Figura 22 - Etapas do programa experimental da pesquisa.**

4 APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da metodologia anteriormente apresentada.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA CERÂMICOS

4.1.1 Característica geométrica

As medidas foram realizadas a fim de verificar apenas a homogeneidade da conformação dos corpos de prova, não avaliando sua qualidade em relação aos quesitos estipulados pela norma brasileira de blocos cerâmicos (ABNT NBR 15270:2005). Após secagem em estufa, os corpos de prova apresentaram comprimento conforme Tabela 11.

Tabela 11 - Medida Comprimento - Corpos de prova após secagem em estufa 105°C

Tipo	CP	Comprimento (mm)	Média (mm)	Desv. padrão (mm)	Largura (mm)	Média (mm)	Desv. padrão (mm)	Altura (mm)	Média (mm)	Desv. padrão (mm)
CP0	1	399,82	399,14	0,44	193,13	194,54	1,00	19,98	20,25	0,41
	2	399,58			194,38			20,82		
	3	398,47			196,27			20,15		
	4	398,96			195,01			20,03		
	5	399,01			194,92			19,87		
	6	399,08			193,69			20,07		
	7	399,09			194,39			20,88		
CP1	1	397,85	398,81	0,46	189,02	190,28	2,25	20,26	20,24	0,07
	2	398,58			187,98			20,31		
	3	399,02			190,01			20,29		
	4	399,05			188,94			20,12		
	5	399,07			189,13			20,24		
	6	399,06			193,05			20,31		
	7	399,06			193,84			20,16		

As dimensões dos corpos de prova apresentaram, após sinterização são descritas na Tabela 12.

Tabela 12 – Dimensões médias dos corpos e prova de cerâmica vermelha, após sinterização à 850°C.

Tipo	CP	Comprimento (mm)	Média (mm)	Desv. padrão (mm)	Largura (mm)	Média (mm)	Desv. padrão (mm)	Altura (mm)	Média (mm)	Desv. padrão (mm)
CP0	1	395,93			192,51			19,84		
	2	396,02			192,69			20,53		
	3	396,01			193,35			19,91		
	4	396,36	396,05	0,16	192,31	192,50	0,43	19,75	19,99	0,40
	5	395,92			192,19			19,51		
	6	395,92			192,07			19,83		
	7	396,16			192,39			20,57		
CP1	1	393,90			186,92			19,93		
	2	394,60			188,13			20,04		
	3	394,87			188,30			20,03		
	4	394,17	393,41	3,57	187,93	189,08	2,46	19,87	19,98	0,06
	5	395,45			187,07			19,98		
	6	385,42			192,51			20,03		
	7	395,43			192,69			19,97		

Analisando a Tabela 12, é possível verificar que para CP0 e CP1 houve reduções das medidas de comprimento. Estas reduções estão atribuídas, entre outros fatores, à retração dos corpos de prova durante os processos de secagem e sinterização. Os corpos de prova CP0 apresentaram, em média, retração de 0,77 e 1,35%, para CP1.

Pode-se associar a retração dos corpos de prova à água de conformação. Quando a argila e a água foram misturadas na formulação do CP0 e CP1, obteve-se uma massa coesa que pôde ser moldada com facilidade, esta propriedade é característica dos argilominerais e denomina-se plasticidade (VIEIRA; FEITOSA; MONTEIRO, 2003). Por sua vez, esta água denominada água de conformação pode estar presente de duas formas, preenchendo os poros das partículas (água intersticial) ou apresentando-se entre as partículas argilosas. A água que se localiza entre as partículas denomina-se água de plasticidade ou água livre que tem a função de separar as partículas argilosas e facilitar a trabalhabilidade no processo de conformação. Conseqüentemente este tipo de água é também responsável pela retração das peças cerâmicas (BELTRAN et al., 1995). Diante do exposto, a retração observada para CP0 e CP1 já era esperada. A maior retração observada no CP1 é pouco expressiva e não pode ser atribuída ao Cr_2O_3 . Uma possível causa para a diferença de retração pode estar relacionada com a umidade no início do ciclo de queima, no entanto a verificação desse comportamento necessita maiores investigações.

Além disso, o resultado de 4,65% de PF apresentado pela matéria-prima do CP0 e do CP1 corrobora com a retração, já que a PF determinada em materiais cerâmicos representa as perdas relativas à saída de água livre e também das hidroxilas dos argilominerais (FIGUEIREDO, 2008).

4.1.2 Análise Química

A análise química por FRX das cerâmicas retornou a caracterização apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 - Fluorescência de raios-x do CP0 e do CP1.

Tipo CP	Quantidade majoritária	Quantidade minoritária	Quantidade traço
CP0	Silício (Si)	Alumínio (Al)	Manganês (Mn)
		Ferro (Fe)	Zircônio (Zr)
		Potássio (K)	Estrôncio (Sr)
		Enxofre (S)	Vanádio (V)
		Titânio (Ti)	Rubídio (Rb)
			Zinco (Zn)
CP1	Silício (Si)	Alumínio (Al)	Manganês (Mn)
		Ferro (Fe)	Zircônio (Zr)
		Potássio (K)	Estrôncio (Sr)
		Enxofre (S)	Cromo (Cr)
		Titânio (Ti)	Rubídio (Rb)
			Zinco (Zn)

Conforme os resultados mostrados na Tabela 13, observa-se que, para ambos os tipos de cerâmica (CP0 e CP1), o elemento predominante é o Si, uma vez que este é o elemento em maior quantidade na matéria-prima dos corpos de prova, a argila. Em menor quantidade foram identificados o Al, o Fe, o K, o S e o Ti, também para as duas cerâmicas, e como elementos químicos traços Mn, Zr, Sr, V, Rb e Zn. O Cr foi identificado como elemento traço no CP1. Este resultado era esperado, uma vez que foi adicionado 0,05% de Cr₂O₃ na formulação do corpo de prova.

Observou-se que todos os elementos detectados qualitativamente na amostra CP0 são os mesmos constituintes que foram constatados na argila que foi utilizada na confecção dos corpos de prova, assim como para CP1, com exceção do Cr. Esta constatação já era esperada, pois este corpo de prova passou somente pelo processo de sinterização.

4.1.3 Características das fases cristalinas

As fases cristalinas observadas na cerâmica sem Cr (CP0) e com Cr (CP1) são apresentadas nos difratogramas da Figura 23 e da Figura 24.

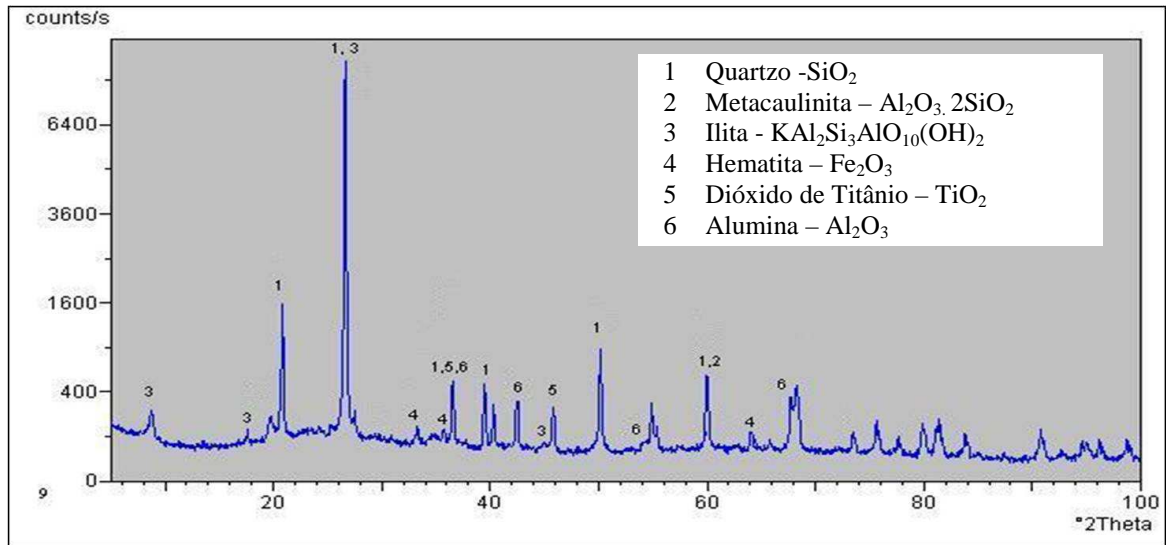


Figura 23 – Difratoograma de raios X de cerâmica sem Cr – CP0.

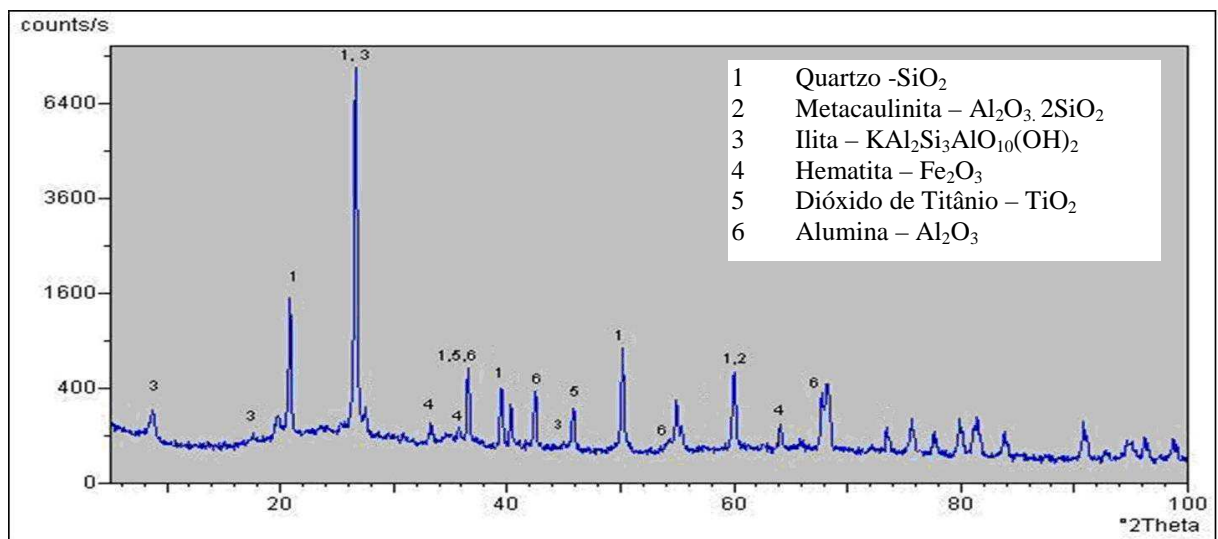


Figura 24 – Difratoograma de raios X de cerâmica com Cr – CP1.

Os difratogramas das Figura 23 e 24 indicam a presença das mesmas fases para CP0 e CP1: SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , TiO_2 e Al_2O_3 . A metacaulinita é resultante da desidroxilação da caulinita detectada por DRX na argila. Esta transformação da fase caulinita para metacaulinita ocorre em temperaturas entre 550°C – 570°C (MURRAY, 1999; BORDEEPONG et al., 2012). A ilita, diferentemente da caulinita, não sofre reações com perda de estrutura cristalina até temperaturas em torno de 950°C (SOUZA; HOLANDA, 2003). As demais fases de CP0 e CP1 são similares às detectadas na amostra de argila.

A presença de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ em corpos cerâmicos atribui a estes materiais elevada resistência mecânica. Já a fase $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ quando presente em uma composição cerâmica, reduz a temperatura de queima e a porosidade do produto (WOLFF, 2008). A cor

vermelha que caracteriza esses produtos é resultante da oxidação de compostos de ferro presentes ou liberados pela argila durante a queima. A variação da intensidade da cor é função não só da quantidade de óxido de ferro que compõe o produto, como também da presença de outros minerais e da atmosfera oxidante do tratamento térmico (JORDÃO; ZANDONADI, 2002 apud LOPES, 2005).

4.1.4 Característica microestrutural

Através da microsonda EDS acoplada ao MEV foi possível analisar uma região do CP0 e identificar os elementos presentes na mesma (Figura 25).

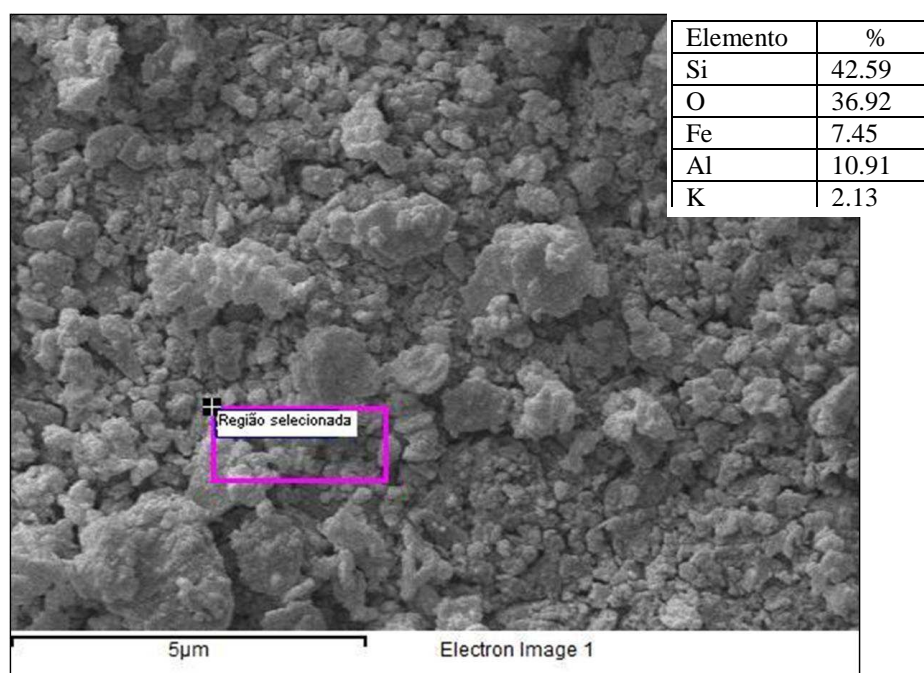


Figura 25 - Região do CP0 analisada via MEV e ampliada 2000x.

Conforme apresentado na Figura 25, os elementos presentes na região selecionada são Si, O, Al, Fe e K. Destes, Si e O foram identificados com as maiores proporções Si com 42,59% e O, com 36,92%. Al e Fe estão presentes em menores quantidades, 10,91 e 7,45%, respectivamente. Estes elementos são os mesmos que foram identificados na argila e com proporções semelhantes. Logo, esta constatação indica que os elementos identificados no CP0 podem estar associados formando as fases SiO_2 , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , e Al_2O_3 detectadas na DRX do CP0 e da argila.

Ao analisar os resultados obtidos das três técnicas (FRX, DRX e MEV) aplicadas ao CP0, é possível fazer as seguintes relações:

- Si, Al, Fe e K foram detectados por FRX, sendo que análise via EDS acoplada ao MEV corroborou com este resultado;
- com exceção do S, os demais elementos químicos identificados qualitativamente por FRX, também foram identificados na DRX, constituintes das fases descritas na Tabela 14. É provável que o S e também os elementos traços detectados na DRX tenham formado uma pequena quantidade de fases cristalinas, abaixo do limite de detecção da DRX ou que estas fases formadas não sejam cristalinas (SANTOS, 1989).

Tabela 14 - Elementos químicos identificados via FRX e constituintes das fases cristalinas do CP0.

Fases detectadas na DRX	Elementos identificados via FRX				
	Si	Al	Fe	K	Ti
Quartzo -SiO ₂	X				
Metacaulinita - Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂	X	x			
Ilita - Kal ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	X	x		x	
Hematita - Fe ₂ O ₃			x		
Dióxido de Titânio - TiO ₂					x
Alumina - Al ₂ O ₃		x			

Analisando a Tabela 14 percebe-se que foram detectadas seis fases cristalinas no CP0. O Si está associado a três fases distintas, assim como o Al. Considerando que o elemento majoritário é o Si, verifica-se que o mesmo é capaz de participar da constituição de metade das fases cristalinas detectadas na amostra. Já o Fe, K e o Ti participam, cada um, de uma fase.

Por fim, após a realização das análises de FRX, DRX e MEV, verifica-se que o CP0 teve características idênticas às da argila: mesma composição química e semelhantes características microestruturais.

Em uma região selecionada do CP1 foram identificados os elementos presentes, usando MEV com EDS acoplada. Na micrografia da Figura 26 constam estes elementos.

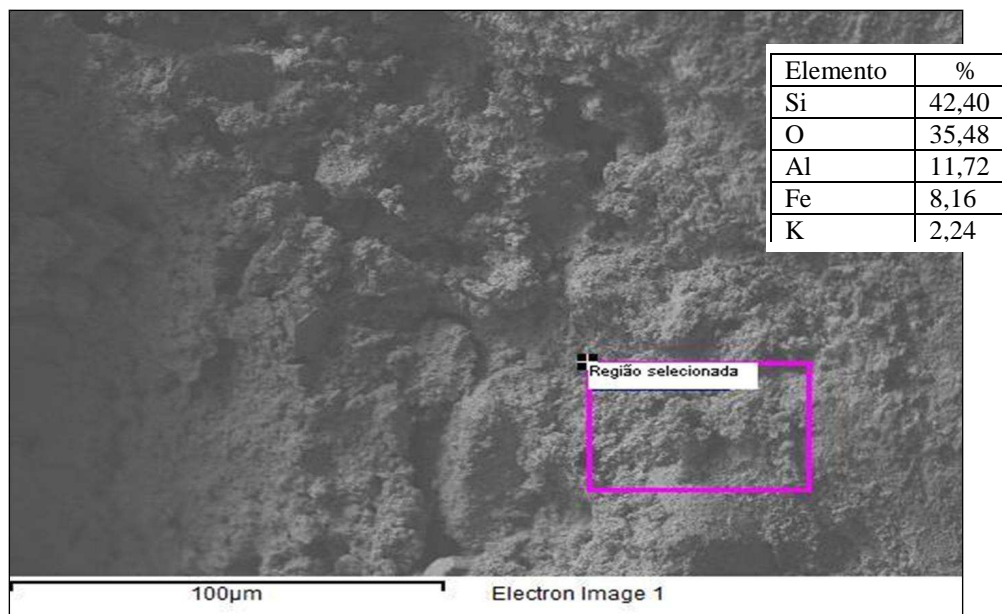


Figura 26 - Região do CP1 analisada via MEV e ampliada 2000x

Analisando os elementos químicos detectados na região da Figura 26, é possível verificar a presença de Si, O, Al, Fe e K.

Os elementos presentes em maior concentração são Si e O. Si representou 42,40% do total dos elementos químicos identificados na região selecionada e O representou 35,48%. Al, Fe e K foram estão presentes em menores concentrações, 11,72, 8,16 e 2,24%, respectivamente.

Cr não foi detectado por EDS, apesar de ter sido identificado na FRX, fato que pode ser explicado pelo limite de detecção da técnica que é da ordem de 1% (DUARTE, 2003). Na FRX o Cr aparece como elemento traço.

Os elementos químicos confirmados por EDS foram Si, Al, Fe e K os quais também foram mapeados por raios-x característicos. Na Figura 27 encontram-se os resultados obtidos, onde é possível observar a distribuição dos elementos Si, O, Al, Fe e K. O Si parece estar distribuído de maneira mais concentrada em determinadas regiões da amostra que coincidem com a distribuição do O e Al. Esta sobreposição sugere associações dos elementos Si, O e Al que podem estar formando uma ou mais fases que foram detectadas por DRX, como a metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), quartzo (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3).

Fe e K parecem estar distribuídos de maneira menos concentrada e mais abrangente que Si, O e Al, preenchendo as regiões onde estes não são encontrados, o que

indica que estes podem estar associados em menores proporções com os elementos Si, Al e/ou O, formando as fases ilita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) e hematita (Fe_2O_3), detectadas via DRX.

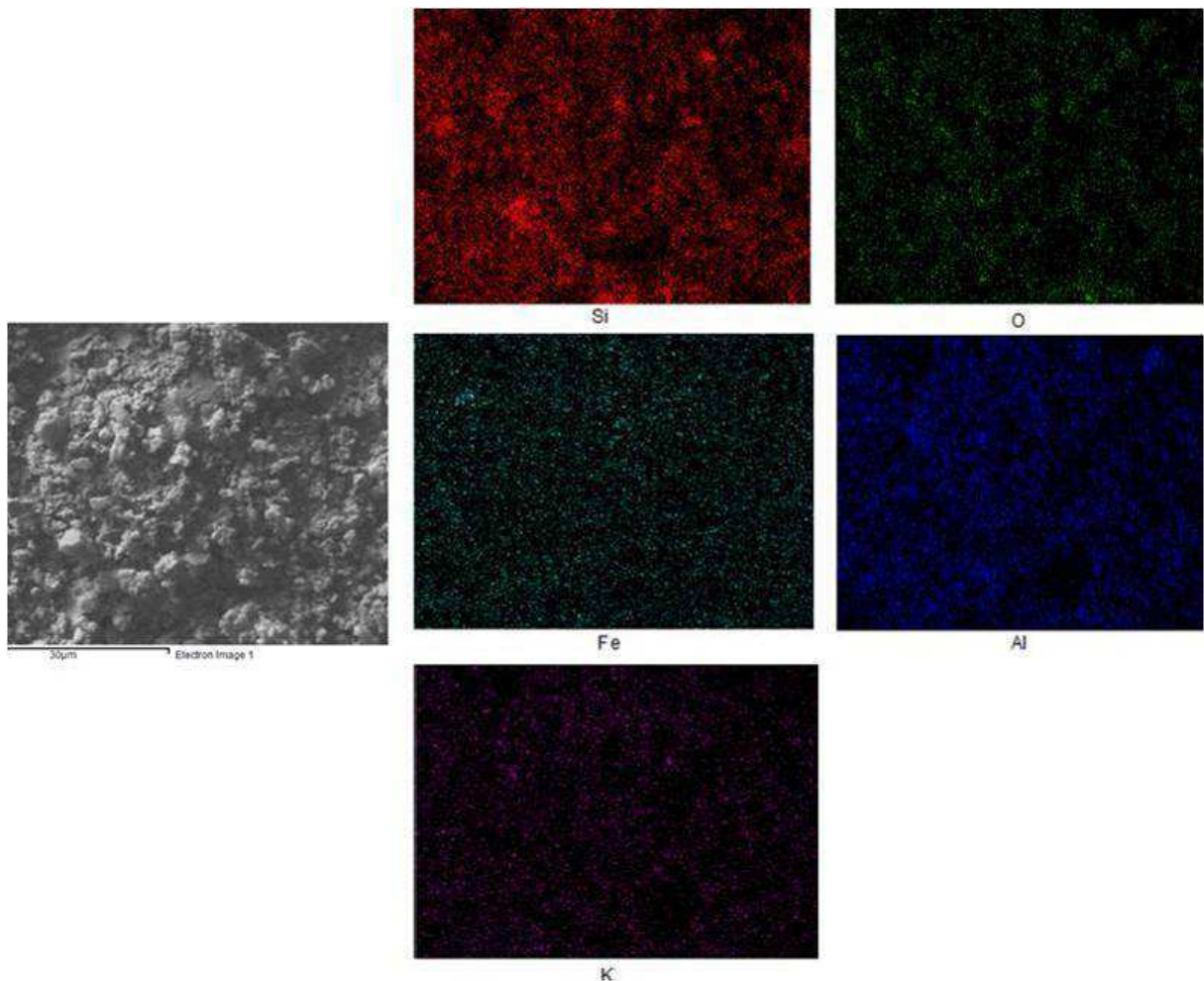


Figura 27 - Mapeamento de raios-x característicos do CP1 para os elementos Si, O, Al, Fe e K.

As constatações realizadas no mapeamento do CP1 são análogas às observadas na argila.

Analisando os resultados obtidos das três técnicas aplicadas à argila, FRX, DRX e MEV, é possível fazer a seguinte relação:

- os elementos químicos e seus teores detectados via EDS acoplada ao MEV confirmam os resultados de FRX do CP1 O elemento majoritário Si e quase todos os elementos de menor quantidade foram identificados como constituintes das fases detectadas via DRX. O S foi identificado na FRX, porém não foi possível associá-lo á nenhuma das fases identificadas na DRX. Cabe salientar que a mesma constatação foi realizada na argila e no CP0, portanto, os motivos já foram discutidos anteriormente.

A Tabela 15 relaciona os elementos identificados na FRX com as fases detectadas na DRX.

Tabela 15 - Elementos químicos identificados via FRX e constituintes das fases do CP1.

Fases detectadas na DRX	Elementos identificados via FRX				
	Si	Al	Fe	K	Ti
Quartzo -SiO ₂	x				
Metacaulinita - Al ₂ O ₃ . 2SiO ₂	x	x			
Ilita - KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	x	x		x	
Hematita - Fe ₂ O ₃			x		
Dióxido de Titânio - TiO ₂					x
Alumina - Al ₂ O ₃		x			

Analisando a Tabela 15 percebe-se que foram detectadas no CP1 as mesmas fases cristalinas que foram detectadas no CP0. O Si está associado a três fases distintas, assim como o Al. O Fe participa da constituição de uma única fase, a Fe₂O₃, assim como Ti que participa da fase TiO₂ e K participa da fase KAl₂Si₃AlO₁₀(OH)₂.

O Cr foi identificado na FRX como elemento traço, no entanto, na DRX não foi detectado. É provável que este tenha formado uma pequena quantidade de fases cristalinas, abaixo do limite de detecção da DRX ou que estas fases formadas não sejam cristalinas (SANTOS, 1989). Em termos gerais, após a realização das análises de FRX, DRX e MEV, verifica-se que o CP1 apresentou características similares ao CP0, logo, à da argila também, sendo elas: praticamente a mesma composição química (com exceção do elemento traço Cr) e idênticas características microestruturais.

4.1.5 Porosidade dos corpos de prova

O gráfico da Figura 28 representa o volume (em cm³) de mercúrio (Hg) intrudido nas amostras, que está associado à quantidade de poros dos corpos de prova de referência sem Cr₂O₃ (CP0) e com Cr₂O₃ (CP1).

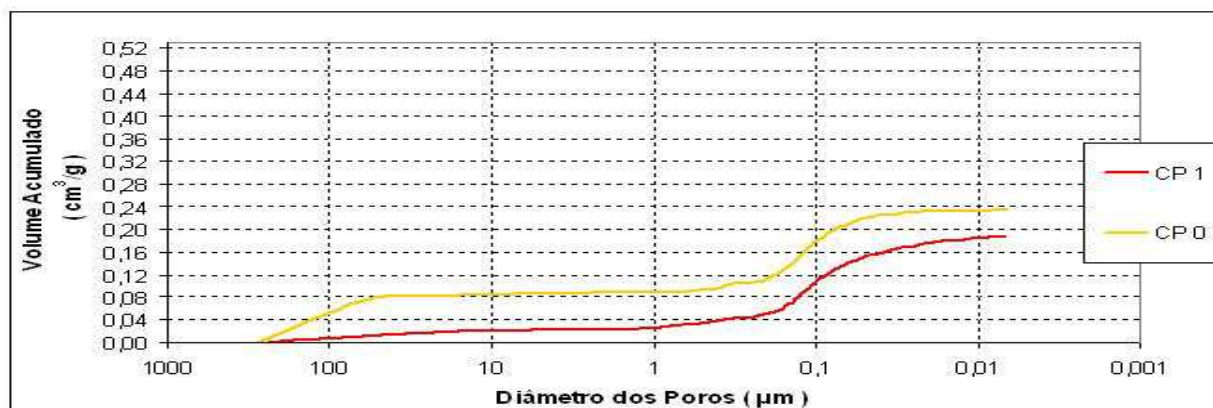


Figura 28 – Quantidade de poros dos corpos de prova

Percebe-se que os volumes de Hg intrudidos nas duas amostras são da mesma ordem de grandeza, sendo que a amostra com Cr_2O_3 apresentou uma pequena diminuição na porosidade total (principalmente nos poros com dimensão próxima a $100\ \mu\text{m}$). É possível observar que nas duas amostras há uma maior quantidade de poros próximos a $0,1\ \mu\text{m}$ de diâmetro, considerados, segundo Mehta e Monteiro (1994), como macroporos, pois o diâmetro dos mesmos foi maior que $0,05\ \mu\text{m}$, e que estes poros são associados à permeabilidade da amostra. É importante considerar que, além do tamanho dos poros, a conectividade entre estes é de grande influência, ou seja, mesmo com uma quantidade expressiva de macroporos, estes só terão influência na penetração de agentes agressivos na estrutura, se estiverem conectados entre si, formando canais de acesso, o que pode ser observado em função do perfil de intrusão.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO LIXIVIANTE

A caracterização da solução lixiviante se deu através da verificação do pH da solução e análise por ICP- AES.

4.2.1 pH

O pH das soluções lixiviantes empregadas nos 4 ciclos foram de 3,04; 3,01; 2,97 e 3,00. É possível verificar que todas as soluções lixiviantes empregadas nos testes de imersão e irrigação apresentaram pH dentro do limite da variação pré-estabelecido, correspondente à $3,0 \pm 0,05$.

4.2.2 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

Com o objetivo de verificar a ausência de Cr nas soluções lixiviantes preparadas fez-se o uso da análise de ICP- AES. Segundo os resultados da análise (limite de detecção do método de $0,0007\ \text{ppm}$), não foi detectado Cr total em nenhuma das amostras das bateladas de solução lixiviante. Portanto, comprovou-se a ausência do Cr na solução lixiviante.

4.3 TESTES DE LIXIVIAÇÃO

Os testes de lixiviação aplicados conforme a metodologia descrita no item 3.3 foram avaliados segundo a concentração de Cr total que foi lixiviado dos corpos de prova.

O item 4.3.1 apresenta os resultados dos testes de imersão e irrigação.

4.3.1 Concentrações de Cr total

As concentrações médias de Cr total detectadas nas soluções provenientes dos testes de imersão e lixiviação são apresentadas na Tabela 16. Cada valor corresponde à média de 3 resultados dos corpos de prova. O resultado final do teste compreendeu a soma da concentração de Cr total liberado nos 4 ciclos de lixiviação de cada teste.

Tabela 16 – Concentrações médias de Cr total presente nos lixiviados do CP0 e CP1.

Testes de lixiviação		Concentração de Cr (em ppm) verificado no lixiviado								
		1ºCiclo 7 dias	Desv. Padrão (ppm)	2ºCiclo 14 dias	Desv. Padrão (ppm)	3º Ciclo 21 dias	Desv. Padrão (ppm)	4º Ciclo 28 dias	Desv. Padrão (ppm)	Total [Σ]
Imersão	CP0	0,02000	±0,002	0,00493	0,000	n.d	-	n.d	-	0,02493
	CP1	0,10033	±0,001	0,02100	±0,002	0,00297	±0,002	n.d	-	0,12430
Irrigação	CP0	n.d.	-	0,00083	0,000	0,00087	±0,002	n.d.	-	0,00170
	CP1	0,00390	0,000	0,00477	±0,001	0,00273	±0,001	0,00043	0,000	0,01183

As metodologias apresentaram baixos coeficientes de variação. Para fins de análise, os resultados das concentrações de Cr apresentados na Tabela 16 foram inseridos no gráfico da Figura 29, permitindo algumas observações iniciais.

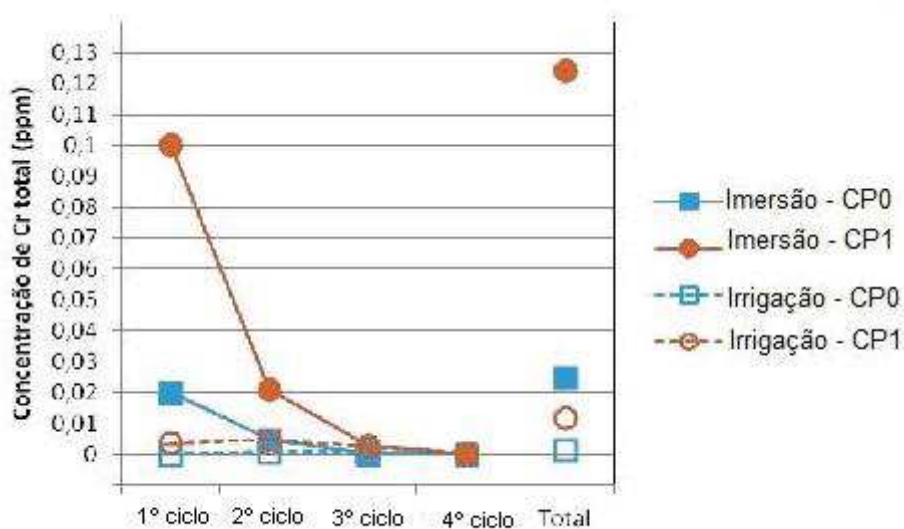


Figura 29 - Lixiviação do Cr no teste de imersão.

Segundo o gráfico da Figura 29, a lixiviação no teste de imersão ocorreu desde o 1º ciclo tanto para o CP0 quanto para o CP1. A liberação do Cr foi diminuindo à medida que os ciclos se passavam. Observa-se que o lixiviado do CP1 apresentou nos primeiros 7 dias de teste, 0,10033 ppm de Cr, uma concentração aproximadamente 5 vezes maior que a

concentração de Cr detectada no 2º ciclo, aos 14 dias. No 3º ciclo, a concentração de Cr diminuiu para 0,00297 ppm e no último ciclo não foi mais detectado Cr no lixiviado. Logo, evidencia-se que a liberação do Cr total foi inversamente proporcional ao tempo do teste de imersão.

Também se observa no gráfico da Figura 29 a lixiviação no teste de irrigação, que ocorreu desde o 1º ciclo para CP 1, mas para CP0 apenas no 2º e 3º ciclos. É possível constatar que a liberação do Cr foi diminuindo a partir do 2º ciclo para CP1 e mantendo-se praticamente constante para CP0 no 2º e 3º ciclos. Para o CP1 o lixiviado apresentou no 1º ciclo de molhagem, 0,00390 ppm de Cr, uma concentração menor que no 2º ciclo de molhagem. Já no 2º ciclo, aos 14 dias de teste, a concentração de Cr foi de 0,00477 ppm, indicando o ciclo de maior liberação de Cr. No 3º e 4º ciclos a concentração de Cr diminuiu para 0,00273 ppm e 0,00043 ppm, respectivamente.

O aprofundamento das análises realizadas a partir da Tabela 16 e do gráfico da Figura 29 está descrito nos próximos itens deste trabalho e são válidas tanto para CP0 quanto para CP1. Para fins de organização das discussões, optou-se pela análise a partir dos resultados obtidos no CP1, uma vez que neste corpo de prova foi adicionado Cr_2O_3 , alvo de estudo desta pesquisa.

4.3.2 Comportamento do mecanismo da lixiviação do Cr

Comparando o comportamento da lixiviação de Cr observado nos testes de lixiviação com a bibliografia consultada, percebe-se que ocorreu um processo de difusão. Segundo Slood (1997), a lixiviação é um processo governado pelo mecanismo de difusão onde a extração de um elemento de um sólido é proporcional ao tempo de contato entre estes dois meios.

O teste de irrigação foi caracterizado por iniciar a lixiviação do Cr através do processo da dissolução de componentes da superfície e posteriormente o processo passou a ser governado pelo mecanismo de difusão (SLOOT; DIJKSTRA, 2004; PUREZA, 2004; BASEGIO, 2004). Neste sentido, o comportamento da lixiviação do Cr indicou que a solução lixiviante, ao entrar em contato com o corpo de prova, solubilizou o Cr de forma superficial, uma vez que o contato entre o corpo de prova e a solução lixiviante foi de 24h. É provável que a absorção da solução lixiviante pelo corpo de prova tenha se dado através das forças de capilaridade. Slood e Dijkstra (2004) explicam que na liberação de contaminantes de um monólito quando em contato com a chuva o processo que prevalece é a dissolução dos

elementos solúveis através da lavagem superficial e as forças de capilaridade atuam na absorção da solução lixiviante.

O mecanismo de lixiviação ocorrido nos testes de imersão e irrigação pode ser também explicado mediante a comparação com os princípios da norma NEN 7345. Poon e Chen (1999) esclarecem que na lixiviação, com teste realizado conforme a norma holandesa, ocorre inicialmente uma degradação da superfície da amostra pela ação da solução lixiviante e o grau da degradação da superfície tende a aumentar com o tempo, fazendo com que a concentração do componente no lixiviado também aumente. Após certo período, a degradação da superfície alcança um estágio de erosão e a concentração do componente no lixiviado começa a decrescer, obedecendo então a Lei da Difusão.

A ausência de pressão artificial da solução lixiviante com o corpo de prova no teste de imersão e de irrigação sugere que a direção do transporte do Cr tenha-se dado em todas as direções. Segundo Rosa (2001), esta forma de lixiviação, sem pressão artificial, é muito utilizada para resíduos considerados perigosos estabilizados.

A justificativa da presença de Cr no lixiviado do CP0 sugere origem na matéria-prima deste corpo de prova, a argila. Embora o resultado da caracterização química não apresente Cr como elemento constituinte, uma margem de erro qualitativo para a FRX (DAL MOLIN, 2007) pode ter interferido na detecção e o Cr pode não ter sido detectado. Por ser um elemento de elevada solubilidade em HNO₃ diluído (SHRIVER, 1994), o Cr, mesmo presente em baixa concentração no corpo de prova, pode ter solubilizado e então constatado dentro do limite de detecção da técnica ICP-AES. Com relação ao comportamento da lixiviação do Cr no CP0, este pode ser explicado de maneira análoga a explicação dada para o corpo de prova contendo Cr nos testes de lixiviação.

4.3.3 Identificação da influência dos fatores tempo e porosidade no processo de lixiviação

O tempo de contato entre o material sólido e o líquido é um fator físico típico que influencia a lixiviação e, quanto maior o tempo de contato entre a solução lixiviante e o sólido, maior é a probabilidade de alcançar ou aproximar-se do equilíbrio entre o sólido e o líquido. Foi possível observar que o comportamento da lixiviação foi influenciado, entre outros fatores, pelo tempo de contato entre a amostra e a solução lixiviante.

Assim, considerando o resultado do teste de imersão, obteve-se uma extração cumulativa de 0,12430 ppm de Cr e pode-se dizer que, devido à renovação da solução lixiviante, não houve risco de saturação da solução, conseqüentemente, a lixiviação do Cr ocorreu durante todo o período do teste. Isto pôde ser observado no teste, uma vez que ao final do 4º ciclo não foi mais detectado Cr no lixiviado. A concentração inicial maior de Cr no lixiviado foi um indício de que primeiramente houve uma dissolução do Cr presente na superfície do corpo de prova sugerindo o movimento do mesmo a partir desta superfície. Conforme os ciclos foram avançando um gradiente de concentração do interior do corpo de prova até a interface da solução lixiviante foi formado, favorecendo então que o Cr se difundisse através dos poros da cerâmica que estavam saturados com a solução lixiviante. Por outro lado, com o passar do tempo e a renovação da solução lixiviante, o estado de equilíbrio entre o sólido (corpo de prova) e o líquido (solução lixiviante) foi se aproximando, mais precisamente após o 3º ciclo. Pôde-se verificar que após 21 dias a taxa de lixiviação tendeu a zero. Essa diminuição da taxa de lixiviação pode ser relacionada com a solubilização de um elemento em função do tempo e explicada pela Lei de Fick.

Já no teste de irrigação, devido ao comportamento da lixiviação observado nos dois primeiros ciclos do teste é sugerido que o intervalo de tempo de 6 dias entre os ciclos de molhagem proporcionou a evaporação da solução lixiviante do corpo de prova e conseqüente migração do Cr para a superfície. Com isso, no 2º ciclo de molhagem, houve um aumento de Cr no lixiviado. No 3º ciclo, ou seja, aos 21 dias de teste, a lixiviação de Cr foi menor, e considerada próxima do estado de equilíbrio. O resultado final do teste compreendeu na soma da concentração de Cr liberado durante os quatro ciclos de molhagem/secagem. O total foi de 0,01183 ppm. Os 28 dias de teste foram suficientes para que ocorresse o processo de difusão. Comparando o tempo de lixiviação desta metodologia com o tempo de outros testes de imersão empregados para a avaliação de resíduos E/S, como por exemplo, o NEN 7345 que é de 64 dias, é menor, favorecendo uma resposta técnica em menor prazo.

A porosidade da cerâmica tem importante influência no processo de transporte do Cr para a solução lixiviante. Conforme Kazmierczak (2007), a porosidade é função das características da argila utilizada na cerâmica, da umidade necessária para sua moldagem e do ciclo de queima utilizado. Os fatores que definem a distribuição dos poros dos componentes da cerâmica vermelha estão associados às dimensões das partículas lamelares dos argilominerais e às forças de atração entre elas, bem como à quantidade de água presente na argila no momento da conformação.

Os poros na cerâmica são também atribuídos às alterações volumétricas decorrentes do processo de secagem e sinterização. Logo, a matéria orgânica presente na argila que é queimada durante a etapa de sinterização pode contribuir para os vazios na matriz. Como consequência, os materiais cerâmicos possuem cavidades em seu interior, poros abertos e fechados, bem como rede de canais de reduzidas e variadas dimensões. Pode-se afirmar que a operação de misturar e amassar também são responsáveis pela inclusão de ar e, conseqüentemente, pela formação de espaços vazios (FERREIRA, 2009).

Segundo Prikryl et al. (2006) e Kazmierczak (2007) o aumento da porosidade em um material cerâmico resulta no acréscimo da permeabilidade, portanto, significa maior volume de líquido que pode ser absorvido no poro. Os resultados obtidos através do ensaio de porosidade por intrusão de mercúrio acusam que CP0 possui ligeiramente uma maior quantidade de poros, que CP1. Portanto a permeabilidade neste tende a ser maior que em CP1. Para fins de relação entre a quantidade de poros e a permeabilidade, tendo por consequência o aumento da lixiviação, cita-se a quantidade de bário (Ba) lixiviada nos corpos de prova. Embora este elemento não seja alvo desta pesquisa, o resultado do ensaio de lixiviação segundo a NBR 10.005, mostra que a quantidade de Ba lixiviado em CP0 foi de 0,530 ppm enquanto que em CP1 foi de 0,353 ppm. Esta relação não é apropriada para o Cr, pois no CP1 foi adicionado 0,05% de Cr_2O_3 e, portanto, a quantidade de Cr lixiviado não dependeu somente da porosidade. Pode-se evidenciar que ambos os corpos de prova apresentaram macroporos e que esta característica corrobora para a lixiviação de Cr dos corpos de prova, devido à influência da permeabilidade.

4.3.4 Eficiência do processo de E/S baseado na concentração de Cr total lixiviado

Relacionando a concentração de Cr total lixiviado nos testes de lixiviação com a quantidade de Cr_2O_3 adicionado nos corpos de prova CP1, a qual foi de 500 ppm, têm-se o percentual de Cr E/S na matriz cerâmica (Tabela 17).

Tabela 17 – Percentual de Cr E/S na matriz cerâmica.

Testes de lixiviação	Concentração total de Cr (em ppm) no lixiviado	Cr E/S
Imersão	0,12430	99,97%
Irrigação	0,01183	99,99%

Os percentuais evidenciados na Tabela 17 indicam que a E/S de Cr na cerâmica vermelha (CP1) foi acima de 99,90 %, confirmando a eficiência do encapsulamento de Cr total na matriz cerâmica.

Embora o argilomineral illita detectado na argila tenham característica de capacidade de absorção de água e troca de cátion, o que demonstra uma grande potencialidade na remoção de íons metálicos através de processos de adsorção (CHUI, 2005; DA FONSECA; DE OLIVEIRA; ARARAKI, 2006; ABOLLINO, 2008), não se pode garantir que o Cr proveniente do Cr_2O_3 tenha estabilizado na matriz através de adsorção, pois este processo ocorre se houver compensação de cargas e de tamanho do cátion (PUREZA, 2004). No caso do Cr, verifica-se que este não possui tais requisitos que possibilitem a troca catiônica com o K interlamelar da illita, portanto não é possível afirmar que houve um processo de adsorção de Cr através da presença do argilomineral illita presente na argila.

4.3.5 Teste de lixiviação da ABNT NBR 10.005:2004

Os corpos de prova com e sem adição de Cr_2O_3 foram submetidos ao ensaio de lixiviação conforme NBR 10.005:2004. Em virtude do elemento de interesse neste estudo ser o Cr, os resultados da lixiviação que se referem a este elemento compreenderam 0,005 ppm para CP0 e 0,023 ppm para CP1. O limite de detecção do método é de 0,001ppm.

Levando-se em conta que os testes de lixiviação são ferramentas para verificar o impacto ambiental que causaria determinado material quando seus componentes são transferidos para o meio ambiente, a norma brasileira de resíduos sólidos, ABNT NBR 10.004:2004, atua no sentido de estabelecer padrões máximos destes componentes no meio ambiente, estabelecendo o limite de 5 ppm de Cr total no extrato lixiviado. Portanto, segundo os resultados apresentados do teste de lixiviação da NBR 10.005, bem como os resultados apresentados pelo teste imersão e de irrigação, o corpo de prova contendo Cr não extrapola este limite.

O corpo de prova referência (CP0), também apresentou concentrações abaixo dos limites estipulados pela norma brasileira. Conforme o esperado, o parâmetro Cr foi detectado em maior concentração no CP1 nos três testes de lixiviação.

4.3.6 Diferenças entre metodologias

Existem várias diferenças entre as metodologias da ABNT NBR 10.005:2004 e as desenvolvidas nesta pesquisa, como pH, forma de contato entre a amostra e a solução

lixiviante e tempo de execução do teste. Estas diferenças se devem pelo fato da aplicabilidade dos testes. Por isso, conclusões baseadas simplesmente na comparação entre os resultados de lixiviação do Cr não são apropriadas.

Como hoje o Brasil não possui norma que avalie ambientalmente produtos da E/S, a NBR 10.005:2004, por ser a única metodologia válida de análise de resíduos, acaba sendo utilizada também para avaliar a lixiviação de produtos da E/S na fase de uso.

A Tabela 18 apresenta as diferenças entre a metodologia da NBR 10.005:2004 e as metodologias de lixiviação desenvolvidas e aplicadas nesta pesquisa.

Tabela 18 – Características das metodologias de lixiviação.

Metodologia de lixiviação	Forma da amostra	Solução Lixiviante	Característica do Teste	Relação amostra: líquido	Período do teste
NBR 10.005	Triturada (<9,5mm)	pH 5,0	Estático Sob agitação	1:20	18h
Teste de irrigação	Bloco sólido monólito: (40cmx20cmx2cm)	pH 3,0	Dinâmico Sob gotejamento	1:7	- 4 extrações de 24h/cada - intervalos de 144h entre as extrações
Teste de Imersão	Bloco sólido monólito: (40cmx20cmx2cm)	pH 3,0	Dinâmico Sob imersão	1:7	- 4 extrações de 168h/cada - sem intervalos entre as extrações

As diferenças de características entre os testes de lixiviação acentuam as diferenças nos resultados. Tomando como base os resultados do CP1, a Tabela 19 apresenta os valores de concentração de Cr total obtido no lixiviado para as três metodologias.

Tabela 19 – Concentrações de Cr total presente no lixiviado do CP1.

Testes de lixiviação	Concentração de Cr (em ppm)
NBR 10.005	0,02300
Teste de irrigação	0,01183
Teste de Imersão	0,12430

O tamanho da amostra implica um fator de forte influência na lixiviação. É de conhecimento que o tamanho da partícula está relacionado à área superficial exposta à lixiviação, e presume-se que quanto menor a granulometria das partículas sólidas, maior a área superficial, aumentando a lixiviação (PUREZA, 2004 e BASEGIO, 2004). O que acontece na prática é uma adaptação da metodologia para corpos de prova com resíduos

incorporados, onde os corpos de prova são triturados com tamanho menores de 9,5mm. Partindo deste contexto, a maior concentração de Cr total lixiviado deveria ser a do teste da NBR 10.005:2004, que utilizou a amostra na forma triturada, porém foi a do teste de imersão, que utilizou a amostra na forma de bloco sólido. Isto porque outros fatores influenciaram com maior intensidade no resultado, como o pH da solução lixivante e o tempo de contato entre a amostra e a solução lixivante.

Outro fator que influencia significativamente a lixiviação é o pH da solução lixivante. No teste de imersão e irrigação foi utilizada uma solução de pH 3,0, mais ácida quando comparada com a solução lixivante de pH 5,0 usada pelo teste de lixiviação da NBR 10.005:2004. Portanto, o baixo pH da solução lixivante usada nos testes de imersão e irrigação influenciou no aumento da solubilidade do Cr.

Quanto à forma de contato da amostra com a solução lixivante, o teste de irrigação e o teste de imersão apresentam características diferentes do teste de lixiviação da norma brasileira. A NBR 10.005:2004 recomenda o uso de um agitador rotacional do tipo end-over-end, onde a solução lixivante é forçada a entrar em contato com o resíduo, ocorrendo um fenômeno de difusão-dispersão, também chamado de *flow-through* (POON; CHEN, 1999 apud BASEGIO, 2004, p. 40). Já os testes propostos neste trabalho propiciam a forma de contato entre amostra e a solução lixivante denominada “lavagem superficial”. Portanto, as diferenças existentes entre as formas de contato entre a amostra e a solução lixivante refletem em resultados diferentes para o Cr lixiviado. Neste sentido, a maior concentração de Cr total lixiviado deveria ser a do teste da NBR 10.005:2004, que utilizou um sistema forçou o contato entre a solução lixivante e a amostra, porém a maior concentração de Cr lixiviado foi a do teste de imersão. Isto porque outros fatores influenciaram com maior intensidade no resultado, como o pH da solução lixivante e o tempo de contato entre a amostra e a solução lixivante.

A relação amostra/líquido também foi diferente entre os testes, podendo também ter influenciado no resultado obtido para o Cr lixiviado. Segundo Basegio (2004), baixa proporção amostra/solução lixivante reduz a solubilidade de certos constituintes. Geralmente altas taxas são mais apropriadas. No teste de irrigação e imersão as proporções de amostra/solução lixivante foram baseadas na máxima precipitação dos últimos 50 anos da região de Porto Alegre/RS, buscando representar duas situações prováveis de exposição de materiais cuja composição está acrescida de resíduo: imersão em ambiente hostil (baixo pH) e chuva ácida. Embora a proporção amostra/solução lixivante seja menor para o teste de

irrigação e de imersão quando comparada com a proporção utilizada pela NBR 10.005:2005, não foi observado um resultado de Cr total maior no lixiviado do teste da norma brasileira. Isto porque outros fatores influenciaram com maior intensidade no resultado, como o pH da solução lixiviante e o tempo de contato entre a amostra e a solução lixiviante.

4.3.7 Proposta de metodologia para avaliar Cr total, por imersão e por irrigação

Tendo em vista as considerações sobre as diferenças salientadas entre os três testes de lixiviação (teste de irrigação, teste de imersão e ABNT NBR 10.005:2004), o mais adequado seria avaliar qual o teste mais apropriado à amostra, associando ao ambiente de exposição, antes de submeter à lixiviação.

O esquema da Figura 30 apresenta uma proposta de metodologia para avaliar Cr total, por imersão e por irrigação.

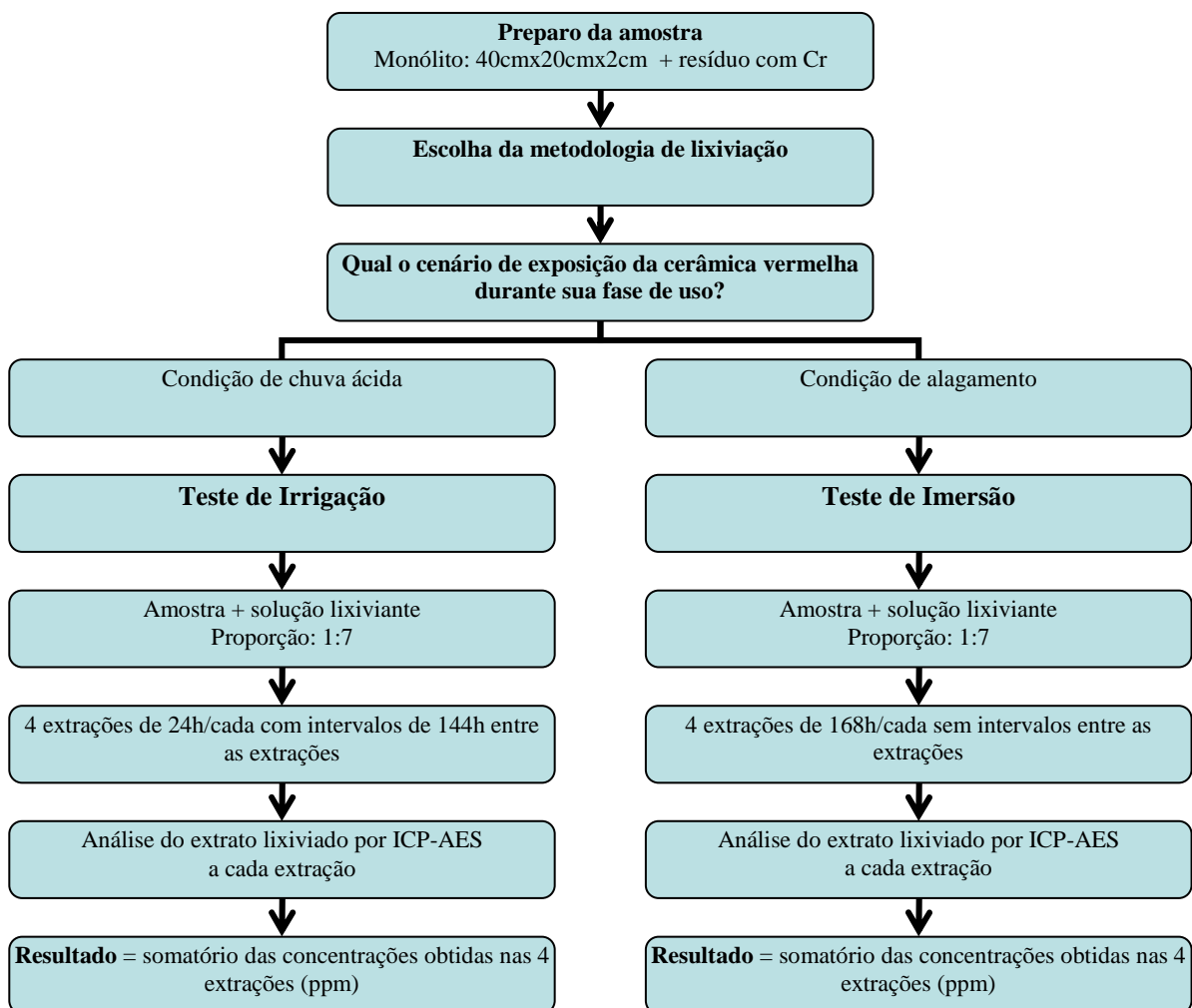


Figura 30 – Metodologia proposta para avaliar a lixiviação em cenários de uso da cerâmica vermelha.

Os testes de lixiviação desenvolvidos e aplicados nesta pesquisa que estão resumidos no esquema da Figura 30 buscaram simular dois cenários adversos para avaliação do Cr total em amostras de cerâmica vermelha em fase de uso, pois não é possível desenvolver um único teste para estes dois cenários.

Portanto, a escolha para aplicar o teste de imersão está baseada em uma realidade onde o resíduo E/S em cerâmica vermelha encontra-se em situação de intenso e prolongado contato com volume de lixiviante. Já o teste de irrigação tende a simular uma condição de exposição à chuva ácida de um resíduo E/S em cerâmica vermelha.

Cabe salientar que, diferente destes cenários, o teste de lixiviação da norma brasileira foi desenvolvido para ser empregado na avaliação ambiental de um resíduo diante de uma situação de disposição final (aterro).

5 CONCLUSÃO

Após a análise dos resultados obtidos e da avaliação da metodologia empregada nesta pesquisa, foi possível traçar algumas considerações, circunscritas às condições de execução desta pesquisa, sobre os testes de lixiviação empregados, as quais são apresentadas na sequência.

Também são formuladas sugestões de trabalhos futuros a serem desenvolvidos.

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi possível avaliar a lixiviação de cromo total em monólitos de cerâmica vermelha durante a fase de uso, e propor uma metodologia para determinar a concentração de Cr lixiviado, por imersão e por irrigação com baixo coeficiente de variação e destinados à avaliação de Cr E/S em cerâmica vermelha diante de duas situações adversas: de intenso e prolongado contato com volume de lixiviante (exemplo alagamento) e de exposição à chuva ácida. A metodologia é simples, pode ser aplicada em materiais cerâmicos, tem duração de 28 dias (menos de metade do tempo do teste NEN 7345), utiliza amostra na forma de monólitos com medidas de 40cm de comprimento, 20cm de largura e 2cm de altura e a relação de amostra/solução lixiviante é de 1:7, praticamente duas vezes menos volume de solução lixiviante que emprega o teste da NBR 10.005:2005.

Com relação ao mecanismo de lixiviação nas metodologias, foi possível observar a ocorrência do fenômeno de difusão, acusado através do comportamento da liberação do Cr total no lixiviado:

- No teste de imersão a liberação do Cr total foi inversamente proporcional ao tempo. Devido à renovação da solução lixiviante, não houve saturação da solução, conseqüentemente, o Cr teve possibilidade de ser lixiviado durante todo o período do teste.

- No teste de irrigação a liberação do Cr sofreu influência das forças de capilaridade. A difusão do Cr iniciou a partir do 2º ciclo. O teste foi caracterizado por iniciar a lixiviação do Cr através do processo da dissolução de componentes da superfície do corpo de prova. Posteriormente o processo passou a ser governado pelo mecanismo de difusão.

No processo de lixiviação de ambas as metodologias desenvolvidas verificou-se a influência do tempo de contato entre a amostra e a solução lixiviante. Este fator implicou em

uma maior lixiviação de Cr dos corpos de prova que permaneceram em prolongado contato com a solução lixiviante.

A concentração de Cr total lixiviado proveniente do teste de imersão foi maior que as concentrações de Cr total proveniente do teste de irrigação e da NBR 10.005:2004. O teste de imersão apresentou uma extração cumulativa de 0,12430 ppm de Cr total e os testes de irrigação e da NBR 10.005: 2004 apresentaram, respectivamente, concentrações 0,01183 ppm e de 0,023 ppm para Cr total.

As diferenças entre os testes de lixiviação desenvolvidos e o teste da NBR 10.005:2005, como o formato da amostra, o pH da solução lixiviante, a relação amostra/solução lixiviante e o período dos testes acentuaram as diferenças nos resultados:

- Apesar do formato da amostra ser triturado no teste de lixiviação da NBR 10.005:2005, o resultado de Cr total lixiviado do teste da norma brasileira não foi maior que o resultado obtido no teste de imersão, indicando a forte influência do tempo no processo de lixiviação.

- Outro fator que influenciou significativamente a lixiviação foi o pH da solução lixiviante. O baixo pH da solução lixiviante usada nos testes de imersão e irrigação influenciou no aumento da solubilidade do Cr total.

- Mesmo que a NBR 10.005:2004 usou um agitador rotacional do tipo end-over-end, onde a solução lixiviante foi forçada a entrar em contato com a amostra, a maior concentração de Cr total lixiviado foi a do teste de imersão. Isto comprova que outros fatores influenciaram com maior intensidade no resultado, como o pH da solução lixiviante e o tempo de contato entre a amostra e a solução lixiviante.

Por fim, o processo de incorporação do Cr na cerâmica vermelha apresentou características de encapsulamento, descartando-se a possibilidade de retenção do Cr por adsorção. A efetividade da E/S de Cr na cerâmica vermelha foi acima de 99,90 %.

Desta forma, a presente pesquisa buscou contribuir para os estudos da avaliação de elementos e sistemas construtivos, quando expostos às intempéries, em relação ao seu impacto no que se refere à liberação ao meio ambiente, principalmente solos e água, por lixiviação de compostos tóxicos. Ao concluir a pesquisa, percebe-se que muitos estudos ainda devem ser conduzidos neste sentido, de forma a aprimorar os métodos de avaliação e de estabelecer parâmetros que realmente estejam relacionados à segurança ambiental.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na proposição de projetos de pesquisa, sempre é necessário delimitar a abrangência de um programa experimental, como apresentado no item 1.4. Ao longo da execução do trabalho e em função das análises realizadas, sempre surgem questionamentos que não podem ser respondidos no escopo do trabalho realizado. Desta forma, estas lacunas dão origem a novas questões de pesquisa que são apresentadas na forma de sugestões de trabalhos futuros. Neste contexto, sugere-se:

- realizar a lixiviação do CP0 e CP1 conforme teste NEN 7345;
- avaliar a solubilização do Cr nas metodologias do teste de irrigação e imersão;
- aumentar a concentração de Cr_2O_3 nos corpos de prova;
- testar a interação do Cr_2O_3 com outros óxidos metálicos;
- avaliar a forma das amostras e a relação com o volume de solução lixiviante;
- conduzir experimento com imersão parcial de corpos de prova de diferentes alturas;
- estudar a absorção e a altura/espessura de penetração de água e agente lixiviante em diferentes alturas/tamanhos de corpos de prova;
- verificar a porosidade antes, durante e depois da lixiviação.
- estudar o comportamento da lixiviação diante de diferentes ciclos de queima com diferentes porosidades da matriz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, Gilberto. **Propriedades de complexação e adsorção de partículas de interesse ambiental na presença e ausência de ácido húmico. 1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita. 2. Adsorção de atrazina e metabólitos em solo.** 2003. 162f. Tese (Doutorado em Química) -- Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da USP, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, 2003.

ABCERAM portal da Associação Brasileira de Cerâmica. [S.I., 2011?]. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_264>. Acesso em: 14 dez. 2011. Informação postada no no hiperlink Informações Técnicas: classificação.

ABCERAM portal da Associação Brasileira de Cerâmica. [S.I., 2013?]. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/abc_264>. Acesso em: 02 fev. 2013. Informação postada no no hiperlink Informações Técnicas: classificação.

ABOLLINO, Ornella et al. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 38, p. 227–236. 2008.

AGENCE FRANÇAISE DE NORMALISATION - AFNOR **NF X 31-211**: Déchets - Essai de Lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Paris, 2000.

AKTAS, Yildiz Kalebasi. Flame atomic absorption determination of some metal ions in water samples after preconcentration on montmorillonite modified with trioctylamine. **Fresenius Environmental Bulletin**, Freising, v. 14, p. 993-998. 2005.

ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**. V. 48, n. 305, p. 34-37. São Paulo, jan./fev./mar. 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132002000100008&lng=pt&nrm=iso. Acesso em: 20 de jan. 2013.

ALVES, Francisco de Lima. **Lixiviación de Materiales Monolíticos: Influencia de la Interrupción del Proceso.** 1996. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Institut Quimic de Sarriá, Barcelona, 1996.

AMERICAN NUCLEAR SOCIETY – **ANS 16.1**: Measurement of the leachability of solidified low-level radioactive wastes. Chicago, 2003.

ASAVAPISIT, Suwimol; NANTHAMONTRY, Weena; POLPRASERT, Chongrak. Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes. **Cement and concrete research**, Amsterdam, n. 31, p. 1147-1152, 2001. Disponível em: <<http://www.deepdyve.com/lp/elsevier/influence-of-condensed-silica-fume-on-the-properties-of-cement-based-8LKnoJGO>>. Acesso em: 19 set. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 9575**: Impermeabilização – Seleção e projeto. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 10.004**: Resíduos Sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 10.005**: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____**NBR 10.006**: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____**NBR 11.172**. Aglomerantes de origem mineral - Terminologia. Rio de Janeiro, 1990.

_____**NBR 12.190**. Seleção de impermeabilização. Rio de Janeiro, 2001.

_____**NBR 15.270-1**. Componentes Cerâmicos. Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

_____**NBR 15.270-3**. Componentes Cerâmicos. Parte 3: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2005.

BASEGIO, Tania Maria. **Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas de incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

BELTRAN, V. et al. Extruded Rustic Floor Tile I. Impact of the Composition on the Body's Behaviour in the Prefiring Process Stages, **Tile & Brick International**, Freiburg, v. 11, n. 3, p. 169-176, 1995.

BORDEEPPONG, Sunaree et al. Mineralogy, Chemical Composition and Ceramic Properties of Clay Deposits in Southern Thailand, **Natural Science**, Delaware, n. 46 , p. 485-500, 2012.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. **The nature and properties of soils**. 13^a ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002. 958p.

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**. 2004. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

BREHM, Feliciane A. et al. Adição de lodo de fosfatização como matéria-prima para a construção civil – etapa laboratorial e industrial. Relatório. **UNISINOS**: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, São Leopoldo, p. 8, 2007.

BREHM, Feliane A. et al. Produção de blocos cerâmicos com adição de lodo de fosfatização como matéria-prima escala industrial. In: XII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído - ENTAC, 1., 2008. Fortaleza. **Anais...** Fortaleza: ANTAC, 2008. p. 1-10.

BRITO, André Luiz Fiquene de. **Protocolo de avaliação de materiais resultantes da estabilização por solidificação de resíduos**. 2007. 179 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2007.

BRITO, André Luiz Fiquene de; SOARES, Sebastião Roberto. Avaliação da integridade e da retenção de metais pesados em materiais estabilizados por solidificação. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S14131522009000100005&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 02 Jan. 2012.

BUTERA, Stefania; CHRISTENSEN, Thomas H.; ASTRUP, Thomas. Assessment of leaching from Construction & Demolition Waste Concrete. In.: WASCON 2012 Conference proceedings, 2012, Gothenburg. **Anais...Gothenburg: ISCOWA and SGI, 2012**, p. 1-5.

CÂMARA, Lúcia de Toledo. **Cetrel encapsula resíduos com argila modificada**. São Paulo, out. 2011. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd391/atualidades2>>. Acesso em: 05 jan. 2012.

CASCUDO, Oswaldo; CARASEK, Helena; HASPARYK, Nicole P. Microestrutura de Materiais Cerâmicos. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. cap. 11, p. 321-349.

CASTRO, Raimundo José de Souza. **Formulação e caracterização de matérias-primas para revestimento cerâmico semi-poroso com adição de chamote de telhas**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, 2008.

CAUDURO, Fernanda; ROBERTO, Sebastião. Avaliação comparativa de testes de lixiviação de resíduos sólidos. In: 28 CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 2002, Cancun. **Anais...Cancun: AIDIS, 2002**, p. 1 – 6.

CHUI, Q. S. H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 10, p. 58-63. 2005.

CONNER, Jesse. R. **Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

COHEN, Brett. The TCLP and its Applicability for the Characterisation of Worst Case Leaching of Wastes from Mining and Metallurgical Operations. **Advances in Environmental Research**, Amsterdam, v. 3, n.2, p. 152-165, 1999.

CRUZ, Maria Leonor Ferreira Rodrigues. **A Caracterização de Resíduos Sólidos no Âmbito da sua Gestão Integrada**. 2005. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Distrito de Braga, 2005.

DA FONSECA, Maria G.; DE OLIVEIRA, Michele. M.; ARARAKI, Luiza. N. H. Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, B137, 288–292. 2006.

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Técnicas Experimentais para Estudo da Microestrutura. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Materiais de Construção Civil e**

Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. São Paulo: IBRACON, 2007. cap. 14, p. 403-436.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG – **DIN 38414:** Determination of Leachability. German Standard Procedure for Water, Wastewater and Sediment testing -- Group S (Sludge and Sediment). Berlin, 1984.

DUARTE, Lauren da Cunha et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 30(2), p. 3-15, 2003.

FERREIRA, Carlos Sérgio. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir de cinza de casca de arroz.** 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -- Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2005.

FERREIRA, Ulysses Vieira da Silva. **Interação de aminas aromáticas e alifáticas com argilominerais – isotermas e calorimetria.** 2008. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) - - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, PB, 2008.

FERREIRA, Cristiano Corrêa. **Formação da Eflorescência em cerâmica vermelha: fatores que influenciam no transporte dos íons SO_4^{2-} e Ca^{2+} .** 2009. 102 f. Tese (Doutorado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2009.

FIGUEIREDO, Samia Cordeiro. **Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV), gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma matriz cerâmica vermelha.** 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Limpas no Processo Produtivo) -- Programa de Pós-Graduação em Gerenciamento e Tecnologias Limpas no Processo Produtivo, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA, 2008.

FORNARO, Adalgiza. Águas de Chuva: conceitos e breve histórico. Há chuva ácida no Brasil?. **Revista USP**, São Paulo, n. 70, p. 78-87, 2006.

GOMES, Gabriel Meneghetti Faé. **Redução do impacto ambiental da escória de obtenção do chumbo por via secundária.** 2006. 146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2006.

GUZELLA, Marcia Flávia Righi. **Desenvolvimento de processos para imobilização de rejeitos de usinas nucleares utilizando betumes nacionais.** 2010. 192 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, 2010.

HEREK, Luciana C.S et al. Rosângela. Characterization of ceramic bricks incorporated with textile laundry. **Ceramics International**, Amsterdam, vol. 38, n. 2, p. 951-959, 2011.

HOHBERG, I. et al. Development of a leaching protocol for concrete. **Waste Management**, Amsterdam, v. 20, n. 2-3, p. 177-184, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X99003244>>. Acesso em: 16 nov. 2011.

INMET Instituto Nacional de Meteorologia [S.I., 2012?]. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/>>. Acesso em: 12 out. 2012. Informação postada no hiperlink Clima.

JONH, Vanderley Moacyr; ÂNGULO, Sérgio Cirelli. Metodologia para desenvolvimento de reciclagem de resíduos. **Coletânea Habitare**, Rio de Janeiro, vol. 4, cap. 4., p. 8-71, 2003. Disponível em: <<http://www.habitare.org.br/pdf/publicacoes/arquivos/126.pdf>>. Acesso em: 23 nov. 2011.

JONH, Vanderley Moacyr; ÂNGULO, Sérgio Cirelli. Requisitos para Execução de Aterros de Resíduos de Construção e Demolição. **Boletim Técnico**, São Paulo, 2006, 12p. Disponível em: http://publicacoes.pcc.usp.br/PDF/BTs_Petrece/BT436%20-%20Angulo.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2011.

KAZMIERCZAK, Cláudio S. Produtos de Cerâmica Vermelha. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. cap. 18, p. 563-585.

LAPA, José Silva. **Patologia, recuperação e reparo de estruturas de concreto**. 2008. 56f. Trabalho de Conclusão do Curso de Especialização (Especialização em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2008.

LOPES, Diorges Carlos. **Estudo da viabilidade de adição de resíduo de pó de fumo à massa cerâmica**. 2005. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, 2005.

LUZ, C. A. et al. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. **Journal Hazardous Materials**, Pittsburg, v. 136, p. 837-845, 2006.

MACHADO, Alexandre Teixeira. **Estudo da incorporação e estabilização do pó de aciaria elétrica em matrizes de cerâmica vermelha**. 2005. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da USP, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, 2005.

MANDARIM, Elena. **Pesquisa estuda formas de recuperação do solo contaminado por metais pesados**, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.faperj.br/versao-impressao.phtml?obj_id=6317>. Acesso em: 02 jan. 2012.

MARANGON, Antônio Augusto dos Santos. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, 2008.

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. 1994. **Concreto: estrutura, propriedades e Materiais**. São Paulo, Pini. 574 p.

MONTEIRO, Celina Margarida de Oliveira Lima. **Influência da gipsita no surgimento de eflorescência em telhas cerâmicas**. 2009. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) -- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal, RN, 2009.

MORAIS, Dirceu Medeiro de; SPOSTO, Rosa Maria. Propriedades tecnológicas e mineralógicas das argilas e suas influências na qualidade de blocos cerâmicos de vedação que abastecem o mercado do Distrito Federal. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 11, p. 67-73, 2006. Disponível em: < <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v11n05/v11n5a06.pdf>> . Acesso em: 02 jan. 2011.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy today and tomorrow, **Clay Minerals**, Middlesex, n. 34 , p. 39-49, 1999.

NETHERLANDS NORMALIZATION – NEN. **NEN 7345**: Determination of Release of Inorganic Constituents From Construction Material and Stabilized Waste products. Netherlands, 1995.

PACHECO, Flávia Gonçalves et al . Avaliação do uso de politereftalato de etileno (PET) como matriz de imobilização de cinzas de incineradores. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n.9, p.32-38, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S01000422009000900010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 02 Jan. 2012.

PETRONI, Sérgio Luis Graciano. **Avaliação Cinética e de Equilíbrio do Processo de Adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências da Área de Tecnologia Nuclear) -- Programa de Pós-Graduação em Ciências da Tecnologia Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – INEP/USP, São Paulo, SP, 2004.

PICCHI, Flávio Augusto. **Impermeabilização de coberturas**. São Paulo: PINI, 1986.

PINTO, Carolina Afonso. **Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados**. 2005. 229 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, 2005.

POON, Chi S.; CHEN, Zu Q. Comparison of the Characteristics of Flow-Through and Flow-Around Leaching Tests of Solidified Heavy Metal Wastes. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 38, n 3. p. 663–680, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653598002033>>. Acesso em: 02 set. 2011.

PRIKRYL, R. et al, Spatial relationships of salt distribution and related physical changes of underlying rocks on naturally weathered sandstone exposures Bohemian Switezerland National Park. **Environmental Geology**, Czech Republic, v.52, p. 409-420, 2006.

PUREZA, Júlio Cesar Cestari. **Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais**. 2004. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, 2004.

RAMOS, Paulize H. et al . Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, 2009 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000500011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 04 Jan. 2012.

REBELO, Patricia Alexandra da Cunha. **Degradação catalítica do polietileno**. 2009. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, Distrito de Braga, 2009.

ROSA, Maura Alves da. **Caracterização da incorporação da escória de aço inoxidável em materiais cerâmicos quanto a imobilização de cromo**. 2001. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, RS, 2001.

RUSSO, Mário Augusto Tavares. Tratamento de Resíduos Sólidos. Coimbra: [s.n.], 2003. 196p. **Apostila**. Disponível em: <<http://www2.ufp.pt/~madinis/RSol/Web/TARS.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2011.

SALVADOR, Vera Lúcia Ribeiro. Introdução a Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Shimadzu. [s.n], 2007. **Apostila**. Disponível em: <http://pt.scribd.com/doc/66556869/APOSTILAFRX>. Acesso em: 12 de jan. 2012.

SANTOS, Pérsio de Souza. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed., vol. 1, São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SBS – Science Basic Solutions. [S.I., 2011?]. Disponível em: <http://www.pt.websbs.com/article_info.php?articles_id=2?osCsid=ee73dc77c34ca9007e62b55177f5bdfc2011>. Acesso em: 15 jun. 2011. Informação postada no hyperlink Catàleg.

SHEWMAN, Paul G. **Diffusion in Solids**. 2 ed. New Jersey: TMS, 1989.

SHI, Caijun.; SPENCE, Roger. Designing of cement-based formula for solidification/stabilization of hazardous, radioactive, and mixed wastes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Boca Raton, v. 34, n. 4, p. 391-417, 2004. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/tandf/best/2004/00000034/00000004/art00002>>. Acesso em: 25 nov. 2011.

SCHULTHESS, C. P.; HUANG, C. P. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.54, p. 679-688, 1990.

SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter William ; LANGFORD, Cooper Harol. **Inorganic Chemistry**. New York: Oxford ,1994.

SILVA, André Luiz da. **Estudos das variáveis do pó atomizado na fluidez e características finais dos revestimentos cerâmicos**. 2009. 71 f. Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação (Tecnólogo em Cerâmica) -- Curso de Tecnologia em Cerâmica, Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC , Criciúma, SC, 2009.

SILVA, Kátia Regina da. **Avaliação da solidificação de metais em matriz de polietileno**. 2001. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, SC, 2001.

SILVA, Tânia Valéria et al. Estudo Comparativo de Normas de Lixiviação Aplicadas a Resíduos Perigosos Solidificados/Estabilizados em Cimento. In: XXVIII CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, p. 1-7, 2002, Cancún. **Anais eletrônicos...** Cancún: AIDIS, 2002. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/mexico26/iv-081.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2011.

SILVA, Carlos Adriano Rufino da. **Aplicação do conceito de maturidade em concreto com adição de cinza de casca de arroz**. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Ilha Solteira, SP, 2004.

SILVEIRA, Benedito Inácio da, et al. Effectiveness of cement-based systems for stabilization and solidification of spent pot liner inorganic fraction. **Journal Hazardous Materials**, Pittsburg, v. 98, p.183-190, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389402003175>>. Acesso em: 25 nov. 2011.

SLOOT, Hans van der. Environmental efficiency of immobilization techniques for wastes in relatio to utilization and disposal. In: ACTES DU CONGRÈS INTERNATIONAL SUR LES PROCÉDÉS DE SOLIDIFICATION ET DE STABILISATION DES DÉCHETS, p. 327-337, 1997, Grenoble. **Anais...**Grenoble: Sociéte Alpine de Publications, 1997.

SLOOT, Hans van der; HEASMAN, Leslie. Harmonization of Leaching/Extraction Tests. **Studies in Environmental Science**, Bilthoven, v. 70, 1997. Disponível em: <http://www.elsevier.com/wps/find/bookdescription.cws_home/600511/description#description>. Acesso em: 21 nov. 2011.

SLOOT, Hans van der; KOSSON, David S. Leaching Tests as a Tool in Waste Management to Evaluate the Potencial for Utilization of Waste Materials. **ENC: Energy Comission of the Netherlands**, Petten, 33p., jun. 1995. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/units/ps/publications>>. Acesso em: 21 nov. 2011.

SLOOT, Hans van der; DIJKSTRA, J.J.. Development of Horizontally Standardized Leaching Tests for Construction Materials: A Meterial Based or Release Based Approach? Identical leaching mechanisms for different leaching materials, **ENC: Energy Comission of the Netherlands** -C-04-060, Petten, 56p., jun. 2004. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/publications>>. Acesso em: 02 fev. 2013.

SOLUÇÃO LIXIVIANTE. In: WINGE, M. **Glossário Geológico**. Brasília: IG, 2012. Disponível em: < <http://www.unb.br/ig/glossário/verbele/lixiviacao.htm>>. Acesso em: 02 fev. 2012.

SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F.. Comportamento de sinterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 311, Sept. 2003 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132003000300004&lng=en&nrm=iso>. access on 05 May 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132003000300004>.

SPENCE, Roger D.; SHI, Caijun. **Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.

SPLabor. [S.I., 2011]. Disponível em: < <http://www.splabor.com.br/>>. Acesso em: 12 dez. 2011. Informação postada no hyperlink Equipamentos.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S EPA. Method **1311 TCLP**: Toxicity Characteristic Leaching Procedure. Test Methods For Evaluating Solid Waste. Washington DC,1992.

USP Central Analítica. Instituto de Química. [S.I., 2011]. Disponível em: <<http://ca.iq.usp.br/conteudo2.php?itemid=31&alt=ICPES&c=&pauid=16&PHPSESSID=47a3d23d53fd1b0db2b727ba0b082f63>>. Acesso em: 12 dez. 2011. Informação postada no hiperlink Técnicas.

VERDUCH, Antônio García.; SOLANA, Vicente Sans. Formação de Eflorescências na Superfície dos Tijolos. **Cerâmica Industrial**, São Carlos, v. 5, n. 5, p. 38-46, 2000. Disponível em: <http://www.ceramicaindustrial.org.br/pdf/v05n05/v5n5_6.pdf>. Acesso em: 27 set. 2011.

VERNET, C. et al. A new leaching test based in a running water system to evaluate long-term water resistance of concrets. **Advances in a cement research**, Amsterdam, vol. 14, n. 4, p. 157-168, 2002.

VIEIRA, Carlos Maurício Fontes; FEITOSA, Hygina Sales; MONTEIRO, Sergio Neves. Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha através da Curva de Bigot. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 8, n. 1, p. 42-46, 2003.

VOGEL, Arthur Israel. **Química Analítica Qualitativa**. 5a edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1992.

VOLLPRACHT, Anya; BRAMESHUBER, Wolfgang. Investigations on the Leaching Behaviour of Irrigated Construction Elements. **Springer**, Heidelberg, vol. 17, n. 5, p. 1177-1182, 2010. Disponível em: < <http://www.springerlink.com/content/m63580826x5n2867/>>. Acesso em: 11 out. 2011.

WOLFF, Eliane. **O uso do lodo de estação de tratamento de água da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha**. 2008. 188 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) -- Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte, MG, 2008.

APÊNDICES

Concentrações de Cromo total – Resultados Laboratório Toxilab Ltda.

Teste de imersão	Triplicata	[Cr total] lixiviado ppm			
		1ºCiclo	2ºCiclo	3ºCiclo	4ºCiclo
CP0	Amostra 1	0,022	0,0049	n.d.	n.d.
	Amostra 2	0,019	0,0048	n.d.	n.d.
	Amostra 3	0,019	0,0049	n.d.	n.d.
CP1	Amostra 1	0,099	0,022	0,030	n.d.
	Amostra 2	0,100	0,021	0,028	n.d.
	Amostra 3	0,101	0,019	0,031	n.d.
Teste de irrigação	Triplicata	[Cr total] lixiviado ppm			
		1ºCiclo	2ºCiclo	3ºCiclo	4ºCiclo
CP0	Amostra 1	n.d.	0,00081	0,00088	n.d.
	Amostra 2	n.d.	0,00084	0,00085	n.d.
	Amostra 3	n.d.	0,00082	0,00087	n.d.
CP1	Amostra 1	0,0038	0,00478	0,00273	0,00043
	Amostra 2	0,0040	0,00477	0,00274	0,00041
	Amostra 3	0,0039	0,00477	0,00272	0,00044