

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGEM

ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO E DA MOBILIDADE DE METAIS
CONTIDOS NO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA: AVALIAÇÃO DE NORMAS DE
LIXIVIAÇÃO

TESE DE DOUTORADO

MSc. Maria da Graça Sebag Bernd

Orientador: Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a Ing. Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

Novembro de 2005

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS - PPGEMESTUDO DA LIXIVIAÇÃO E DA MOBILIDADE DE METAIS
CONTIDOS NO PÓ DE ACIARIA ELÉTRICA: AVALIAÇÃO DE NORMAS DE
LIXIVIAÇÃO

MSc. Maria da Graça Sebag Bernd

Orientador: Prof. Dr.- Ing. Antonio Cezar Faria Vilela

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a- Ing. Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nestor Heck

Prof. Dr.Ing.Diosnel Antonio Rodriguez Lopez

Prof.^a Dr.^a Isabela Holtermann Lagrecca

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia e no Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte de requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre, Novembro de 2005.

AGRADECIMENTOS

Aos que ao acaso contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos que propositadamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores Doutores Andréa Moura Bernardes e Antônio Cezar Faria Vilela pela eficiente orientação dispensada durante este tempo de pesquisa.

Ao LACOR e ao CT, professores e colegas, pelo acolhimento, na pessoa da Professora Doutora Jane Zoppas Ferreira e na pessoa do Professor Doutor Nestor Heck.

Aos colegas, funcionários e amigos do LASID na pessoa de Paulo Schilling.

Aos colegas, funcionários e amigos do LACOR nas pessoas da Christa Korzenowski e Evandro Gondran.

Ao bolsista Evandro um agradecimento especial pelos importantes debates técnicos.

Aos bolsistas de iniciação científica que me apoiaram durante os ensaios de laboratório, na pessoa da bolsista Laura Cristina Bresciani.

Ao CNPq pelo respaldo financeiro.

<u>SUMÁRIO</u> ÍNDICE DE FIGURAS	Erro! Indicador não definido.
ÍNDICE DE TABELAS	IX
SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 PÓ EM FORNO ELÉTRICO A ARCO	6
3.2 ASPECTOS TEÓRICOS DA LIXIVIAÇÃO	10
3.2.1 LIXIVIAÇÃO DE MATERIAIS SÓLIDOS	10
3.2.3 IDENTIFICAÇÃO DE MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO	19

	IV
3.2.3.1 LIBERAÇÃO CONTROLADA POR MEIO DE DIFUSÃO	19
3. 2.3.2 SISTEMA CONTROLADO POR MEIO DE PERCOLAÇÃO	20
3.2.4 ANÁLISES QUÍMICAS E CARACTERIZAÇÕES DO LIXIVIADO	20
3.3 LIXIVIAÇÃO APLICADA	21
3.3.1 TESTES DE LIXIVIAÇÃO PARA RESÍDUOS GRANULARES E SEDIMENTOS INDUSTRIAIS	21
3.3.2 PROCEDIMENTOS DE LIXIVIAÇÕES	22
3.3.3 CONDIÇÕES PARA TESTES DE LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS GRANULARES E SEDIMENTOS.....	26
3.3.4 ESPECIAÇÃO QUÍMICA E MODELAMENTO MATEMÁTICO	29
3.3.5 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DOS CONSTITUINTES.....	29
3.3.6 EQUILÍBRIO EM TESTES DE LIXIVIAÇÃO	31
3.3.7 DIFERENTES MATRIZES: COMPORTAMENTO DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DO PAE.....	40
4.1.1 Testes Físicos.....	40
4.1.2 Testes Químicos e Físico-Químicos	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PAE	51
5.2 LIXIVIAÇÃO DO PAE	55
5.2.1 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO FERRO E DO CROMO.....	60
5.2.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA LIXIVIAÇÃO.....	65
5.2.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO COBRE NA LIXIVIAÇÃO	68

5.2.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO CHUMBO NA LIXIVIAÇÃO	72
5.2.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MANGANÊS NA LIXIVIAÇÃO	75
5.2.6 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO CÁDMIO NA LIXIVIAÇÃO	78
5.2.7 AVALIAÇÃO DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DOS LIXIVIADOS E BORRAS	81
5.2.8 AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DE METAIS NOS ENSAIOS EM BATELADA...	86
5.2.9 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM COLUNA.....	88
6 CONCLUSÕES	109
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	112
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de formação do PAE.	7
Figura 2 – Destinação do PAE na comunidade Européia, IPPC (2000).....	10
Figura 3 - Fluxograma ilustrativo do procedimento experimental.	41
Figura 4 - Agitador de Wagner.	46
Figura 5 - Processo de lixiviação com coluna.	46
Figura 6 - Coluna projetada para a norma NEN 7343.	47
Figura 7 - (a e b) - Análises da composição mineralógica do PAE, (DRX).	56
Figura 8 - Representa os compostos retidos nas borras dos lixiviados ácidos (NBR 10005).	59
Figura 9 - Concentração do Cr total nos extratos dos lixiviados.	62
Figura 10 - Concentração do Fe total nos extratos dos lixiviados.	63
Figura 11 - Compostos do Cromo nos extratos ácidos dos lixiviados, (NBR 10005).	

Representação obtida com o software Hydra-Medusa.	65
Figura 12 - Compostos de ferro formados nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR 10005). Representação obtida com o software Hydra-Medusa.	66
Figura 13 - Concentração dos compostos de zinco em função do pH alcalino. Representação obtida através do Software Hydra – Medusa.....	68
Figura 14 Compostos de Zn existentes nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR 10005). Representação obtida através do software Hydra-Medusa.	69
Figura 15 - Espécies químicas do Cu formadas em extratos ácidos de lixiviados (NBR 10005). Representação obtida através do software Hydra – Medusa.	71
Figura 16 - Especificação química do Cu, nos extratos básicos dos lixiviados obtida através do software Hydra – Medusa.....	73
Figura 17 - Espécies de Pb existentes nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR10005). Representação obtida através do programa Hydra – Medusa.....	75
Figura 18 - Representação das espécies químicas do Pb nos extratos básicos dos lixiviados, (norma francesa). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.....	76
Figura 19 - Espécies de Mn nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR10005). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	77
Figura 20 - Representação do diagrama pH/E para o cromo. Representação obtida pelo programa Factsage.	80
Figura 21 - Compostos de Mn nos extratos básicos dos lixiviados, norma francesa. Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	81
Figura 22 - Espécies químicas do Cd formadas nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR 10005). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	82
Figura 23 - Compostos do Cd em meio alcalino. Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	83
Figura 24 - Espécie química predominante nos extratos ácidos dos lixiviados NBR	

10005 e básicos da norma francesa.	84
Figura 25 - Compostos retidos nas borras (norma francesa).	85
Figura 26 - Compostos de zinco contidos nas borras resultantes das filtrações dos extratos dos lixiviados segundo marcha analítica da norma francesa, pH>12. Representação obtida com o programa Hydra-Medusa.	86
Figura 27 - Representação da formação de cromato nos extratos básicos dos lixiviados, (norma francesa). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.....	87
Figura 28 - Compostos de cromo existentes nas borras resultantes das filtrações dos extratos básicos dos lixiviados (norma francesa), pH >12. Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	88
Figura 29 - Representação das mobilidades dos metais, segundo normas internacionais de lixiviação por batelada, (%).	90
Figura 30 - Representação das mobilidades dos metais, segundo normas de lixiviação (%).	91
Figura 31 - Mobilidade Cumulativa do Pb(%) em função do tempo(h). NEN 7343.....	95
Figura 32 - Mobilidade Cumulativa do Cr (%) em função do tempo (h). NEN 7343	95
Figura 33 – Mobilidade Cumulativa do Cu (%) em função do tempo(h). NEN 7343	96
Figura 34 – Mobilidade Cumulativa do Zn(%) em função do tempo(h). NEN 7343.....	96
Figura 35 – Mobilidade Cumulativa dos metais Cd e Mn (%) em função do tempo (h).	97
Figura 36 - Espécies químicas do Cu encontradas nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 7343). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	98
Figura 37 - Espécies químicas de Zn encontradas nos extratos básicos dos lixiviados, (NEN 7343). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	100
Figura 38 - Compostos existentes nos extratos básicos dos lixiviados - NEN 7343/H2O.	101
Figura 39 - Mobilidade do Cu em H ₂ O e solução de HNO ₃ 10 ⁻⁴ M.	102

Figura 40 - Mobilidade do Pb^{2+} em H_2O e HNO_3	102
Figura 41 - Mobilidade do Cr em H_2O e solução de HNO_3 10^{-4} M.....	103
Figura 42 - Mobilidade do Mn em H_2O e solução de HNO_3 10^{-4} M.	103
Figura 43 - Mobilidade do Cd em H_2O e solução de HNO_3 10^{-4} M	104
Figura 44 - Mobilidade do Zn em H_2O e solução de HNO_3 10^{-4} M.	104
Figura 45 - Representação dos compostos nos extratos básicos dos lixiviados na NEN 7343/ CH_3COOH	108
Figura 46 - Compostos de Pb formados nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 7343/ CH_3COOH). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	109
Figura 47 - Compostos de CrO_4^{2-} formados nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 73/ CH_3COOH). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Análise Quantitativa dos constituintes no PAE (%).	8
Tabela 2 - Análise Quantitativa dos constituintes no PAE, segundo Strohmeier e Bonestell (1996) em resultados de Brehm (2004).	8
Tabela 3 - Composição Química do PAE da produção de aço baixa liga e aço alta liga baseado em EUROFER EAF (1997); Hoffmann (1997); Strohmeier (1996), citado em European Commission (2000).	9
Tabela 4 - Procedimentos mundiais, segundo normas de lixiviação de resíduos sólidos.....	24
Tabela 5 - Distribuição granulométrica do PAE.....	53
Tabela 6 - Média das concentrações dos metais no PAE, (FRX, EDS e A A.).	54
Tabela 7 - Composição Mineralógica do PAE, (DRX).	55
Tabela 8 - Comparação entre a concentração dos metais segundo normas internacionais de lixiviação (mg.kg^{-1}), valores de pH, condutividade (mS/cm) e tempo (h) de lixiviação.	58
Tabela 9 - Comparação das mobilidades dos metais nas diferentes normas internacionais de lixiviação (por batelada) (%).	89
Tabela 10 - Concentrações dos metais nos extratos dos lixiviados, (mg.kg^{-1}) de acordo com a norma NEN 7343 e com a norma NEN 7343 modificada.	93
Tabela 11 - Comparação entre as mobilidades dos metais (%): Normas francesa (56 horas) e holandesa com água, (80 horas), 100g de amostra para 1L de lixivante.	105
Tabela 12 - Comparação entre as concentrações dos metais nas normas brasileira e holandesa, (mg.kg^{-1}), 100g de PAE, 24 horas de lixiviação, ácido acético.	107
Tabela 13 - Mobilidades dos metais nas normas NEN 7343 e modificadas e a brasileira, (%).	111

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

□	Condutividade (ms.cm ⁻¹)
A. A.	Espectrofotômetro de Absorção Atômica
AFNOR X31-210	Norma Francesa de Lixiviação de Resíduos Sólidos
ASTM DA793-88	Norma norte americana de Lixiviação

DIN 38414S4	Norma Alemã de Lixiviação de Resíduos Sólidos
DOC	Carbono Orgânico Degradado
DRX	Difração de raio X
E	Potencial Redox
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FEA	Forno Elétrico a Arco
FRX	Espectrômetro de Fluorescência de Raio X
IBS	Instituto Brasileiro de Siderurgia
ICP- MS	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Indução Acoplada
IISI	Instituto Internacional do Ferro e do Aço
IPPC	Comissão para controle e prevenção integrada de poluição
JST - 13	Norma japonesa para lixiviação
LEA	Equilíbrio Local Assumido
MEP 1320	Testes Suíços de percolação
MEV-EDS	Microscópio Eletrônico de Varredura – Espectrômetro Eletrônico de Dispersão

MP	Média Ponderal
NBR10005	Norma Brasileira de Lixiviação de Resíduos Sólidos
NEN 7343	Norma Holandesa para lixiviação
PAE	Pó de Aciaria Elétrica
POM	Particulados da Matéria Orgânica
Razão L/S	Razão líquido/sólido (L/g)
WRU	Unidade para Pesquisa de Resíduos do Reino Unido

RESUMO

Esta pesquisa tem como objetivo geral estudar o comportamento de lixiviação do Pó de Aciaria Elétrica, PAE, por meio do estudo da mobilidade dos metais Zn, Cu, Pb, Cr, Mn e Cd, considerados, tanto pelas suas concentrações no PAE, como por estarem entre os mais preocupantes metais existentes nas usinas siderúrgicas. Em contra-partida, as principais normas internacionais de lixiviação, às quais as amostras de PAE submeteram-se, foram devidamente estudadas. Além da norma brasileira, as seguintes normas internacionais de lixiviação estudadas neste trabalho foram: norte americana modificada, francesa, japonesa, alemã e holandesa, cujos mecanismos de lixiviação seguiram processos por batelada e coluna. O estudo das reações químicas, assim como a formação de compostos resultantes do contato do pó com os lixivantes, elucidaram diversos comportamentos de lixiviação do Zn, Cu, Pb, Cr, Mn e Cd, no pó. Para isto, foi proposto o uso do aplicativo Hydra-Medusa, com base nos dados de concentrações e pH, obtidos em laboratório. As análises realizadas por meio da difração de raio X, foram, portanto, complementadas e/ou confirmadas pelo programa computacional Hydra-Medusa.

Os testes por batelada mostraram resultados diferentes quanto à mobilidade dos metais, em relação aos da coluna, sendo que a norma brasileira trouxe resultados de mobilidade dos metais ainda mais diferenciados dos demais por batelada, o que conduz a classificações diferenciadas do PAE, quanto a toxidez.

Por meio da norma brasileira os elementos que conferiram toxidez ao PAE foram o Pb e o Cd. Pelas normas européias e japonesa os elementos foram o Cr e o Pb. Os testes em coluna demonstraram, entretanto, as baixas mobilidades dos metais nos extratos dos lixiviados em relação aos por batelada.

É conclusiva a escolha de um mecanismo dinâmico de lixiviação para realização destes testes, com o uso de colunas, em vez dos testes por batelada.

As legislações internacionais para lixiviação de resíduos sólidos, brasileira e norte-americana, diferem da alemã em concentração e metais. Ficou clara a falta de uniformidade entre estas normas, pelos resultados diferenciados a que estas conduziram os comportamentos de lixiviação dos metais analisados.

ABSTRACT

The present research aims at to study the leaching behavior of Electric Furnace Dust (EFD), in relation to the mobility of metals (Zn, Cu, Pb, Cr, Mn and Cd), either by their contents in the dust, as due to the environmental concern about them. Dust samples were tested according to the main international norms about leaching of residues. Besides the Brazilian Norm, also North American modified, French, Japanese, German and Dutch norms were included. Depending on the specifications in each norm, batch or continuous (column) tests were adopted.

The study of the chemical reactions, as well as the analysis of the neo-formed compounds obtained by the contact between the dust and the leaching agents, helped to clarify different leaching behaviors for the metals in the dust. The Hydra-Medusa software was proposed as a tool, utilizing experimental concentration and pH values, to confirm and to complement results from X-ray diffraction analysis.

Batch tests showed different results in relation to metals' mobility when compared to column tests. The application of the procedures established in the Brazilian Norm yielded the results with the greatest differentiation between general batch tests. These differences can lead to distinct EDF's classifications for toxicity.

According to the Brazilian procedures, lead and cadmium were the elements that classified EDF as a toxic waste. According to the European and the Japanese norms, these elements were chromium and lead. Column tests, however, yielded smaller mobility indices for the metals in leachates, when compared to batch tests.

The option for a dynamical leaching procedure is conclusive, with the use of columns, instead of batch tests.

International procedures established for the leaching of solid residues, as well as the Brazilian and the North American, differ from the German in terms of concentration and metals.

The lack of uniformity among those regulations was clear, due to the distinct results that their application led, in relation to the objective of this work.

1 INTRODUÇÃO

O processo de obtenção do aço em fornos elétricos a arco (FEA) produz de 10-20 kg de pó, por tonelada de aço, Heck (2000 a).

A representativa quantidade de metais pesados, existentes na composição química do pó de aciaria elétrica (PAE), torna relevante o estudo da mobilidade dos metais na água, devido à poluição que eles causam quando lixiviados para o meio ambiente. A mobilidade desses metais conduzidos pela água, com níveis de concentração superiores aos exigidos pelas legislações vigentes nos países, é considerada ameaçadora ao ser humano, o que demonstra a necessidade de monitoramentos ambientais precisos. A lixiviação dos constituintes de resíduos, no caso, metais advindos do PAE, pode atingir águas superficiais e/ou águas subterrâneas causando danos irreparáveis, comprometendo o meio ambiente e causando desequilíbrios ao ecossistema.

As normas para a lixiviação de resíduos sólidos são os modelos encontrados para os monitoramentos ambientais utilizados em todo o mundo, em nível regional e nacional. É bem verdade que os químicos analistas e os ambientalistas encontram dificuldades ao buscarem a reprodutibilidade dos resultados, quando se utilizam dessas normas e assim, conseqüentemente, encontram dificuldades na obtenção de resultados precisos nos monitoramentos ambientais. Da mesma forma, as normas de lixiviação que existem para caracterização de resíduos sólidos não representam a realidade ambiental, comparadas com o que acontece com a chuva quando esta atinge um resíduo sólido.

Sob outro ponto de vista, com o crescimento de indústrias siderúrgicas, além de resultados precisos, exige-se dos monitoramentos uma maior rapidez. O uso de modelos computacionais, capazes de reproduzir o comportamento de lixiviação dos metais no PAE, torna-se importante.

Em 2004, em nível nacional foram feitas reformulações na norma para lixiviação de resíduos sólidos (NBR 10005) e legislação (NBR 10004), datadas até então de 1987.

A precariedade de bons resultados para os testes de lixiviação do PAE trouxe a preocupação em desenvolver novos estudos, na busca ao entendimento para estes fenômenos de extração e monitoramentos ambientais adequados.

Numa visão moderna, a importância da especiação química nos estudos de lixiviação, além das concentrações dos metais, atualmente empregadas como parâmetros classificatórios de resíduos sólidos, é de grande importância para a complementação da legislação, NBR 10004, atualmente submetida à revisão.

Ensaio de lixiviação empregando coluna são apontados como sendo os que simulam o que realmente acontece no meio ambiente, por oferecer um mecanismo dinâmico durante o processo de lixiviação. Segundo Sloop (1997), a norma holandesa NEN 7343 simula em média 50 anos de lixiviação para vários tipos de resíduos minerais. Em contrapartida em nível internacional não se conhecem parâmetros classificatórios de resíduos sólidos que possam ser aplicados para comparação com resultados obtidos a partir de ensaios de lixiviação em coluna. As normas de lixiviação por batelada alcançam inevitavelmente o equilíbrio entre líquido e sólido (razão L/S), afastando-as da real lixiviação ambiental. Entretanto, ambos mecanismos podem superestimar, de uma forma ou de outra, os resultados referentes às extrações dos metais do PAE.

A literatura aponta preferencialmente o estudo da lixiviação do PAE com o objetivo de extrair elementos para reciclagem, com posterior aproveitamento do metal como matéria-prima secundária.

Palencia et al. (1999) estudaram a otimização na lixiviação do Zn e Pb no PAE, para reciclagem com reaproveitamento no processo metalúrgico.

Ainda dentro de processos hidrometalúrgicos do tratamento do PAE, Antrekowitsch (2001) estudou a recuperação do Zn no PAE.

A identificação e modelamentos geoquímicos no controle de processos de lixiviação estão sendo explorados mais recentemente. Geelhoed et al. (2002) estudaram o comportamento do Cr (VI) e outros elementos maiores advindos da cromita presente em um resíduo, por meio de modelamentos geoquímicos.

O estudo do comportamento de lixiviação do PAE em termos ambientais por meio dos seus constituintes metálicos não está bem representado na revisão bibliográfica mundial. Há falta específica de dados e publicações técnicas com o uso dessa matriz residual.

2 OBJETIVOS

É objetivo geral desta tese o estudo do comportamento de lixiviação do PAE. A avaliação das diferentes normas internacionais, a proposta de uma metodologia otimizada para a lixiviação do pó e a simulação dos dados, por meio de um programa computacional, tem a finalidade de buscar a acuracidade neste estudo. Os objetivos específicos seguirão a seguinte ordem:

- a) Variar os parâmetros pertinentes a cada norma: valores de pH, soluções lixivantes, tempo de lixiviação, razão líquido/sólido (L/S), assim como comparar as normas, a fim de escolher um modelo mais coerente com a realidade das lixiviações no meio ambiente.
- b) Estudar as reações químicas, referentes às interações dos respectivos metais com os extratores, em meio aquoso, por meio do programa termodinâmico computacional Hydra/Medusa, com base nos experimentos realizados em laboratório, o que fará parte da estratégia para o estudo do comportamento de lixiviação dos metais no PAE.
- c) Obter simultaneamente dados termodinâmicos, trazidos por meio de estudos realizados no programa computacional proposto, com o objetivo de elucidar a formação e estabilidade dos compostos presentes nos extratos dos lixiviados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Instituto Internacional do Ferro e do Aço (IISI) publicou um apanhado de dados obtidos em 1984, intitulado “The management of Steel Plant Ferruginous By – Products” no ano de 1994. Esta revisão consistiu em dados obtidos do processamento do aço, seus subprodutos e resíduos. Informações a respeito dos subprodutos ferrosos, identificações de trocas nos processos de obtenção de aços, desenvolvimento de métodos, na intenção de resolver os problemas da reciclagem, revisões na legislação afetando a disposição de resíduos, entre outros dados, foram coletadas via circulação de questionários respondidos por metalúrgicos, membros do IISI. Foi objetivo deste estudo a identificação de práticas exemplares e desenvolvimento em áreas particulares de plantas de operação de aço. Com tal procedimento o controle na geração de subprodutos seria possível, utilizando a reciclagem. Idealmente, a indústria do aço teria de

minimizar e evitar, dentro do possível, a geração de resíduos, reciclando e evitando a formação de subprodutos. Obviamente é impossível operar com fornos na fabricação do aço sem gerar escória. É também difícil imaginar um conversor a oxigênio operando sem gerar pó e fumos, assim como fornos elétricos, IISI (1994).

Segundo o mesmo instituto, as benfeitorias na extração e tecnologias de tratamento de emissões gasosas foram adequadas para melhorar a qualidade do ar, o que, em contrapartida, aumentou o volume de pó contendo altos níveis de metais não ferrosos, aumentando a urgência para uma solução melhor. A solução seria a reciclagem dos subprodutos estudada com a viabilidade econômica.

A comunidade européia, através da comissão para controle e prevenção integrada de poluição (IPPC), publicou em 2000 um documento com as melhores técnicas disponíveis para a produção de ferro e aço, visando a troca de experiências entre países membros em relação à manipulação de aspectos poluentes e reciclagem de resíduos siderúrgicos.

A reciclagem dos subprodutos e a disposição dos resíduos varia de acordo com cada país que gera esse resíduo.

A tendência na Alemanha tem sido classificar todos materiais que não são reciclados, considerados secundários, como resíduos. No Reino Unido o resíduo é definido como alguma substância que constitui um refugo ou efluente ou algum outro material indesejado, resultante de algum processo, alguma substância ou material que requer ser depositado, sendo quebrado, jogado fora, contaminado ou por outra forma destruído, expelido. Algumas legislações distinguem em vários casos resíduos e resíduos perigosos. Existem consideráveis diferenças nas definições em níveis nacionais e internacionais, IISI (1994).

Segundo previsão da Comissão Diretiva do IISI, de Junho de 1993, são considerados resíduos perigosos os que são advindos da indústria de aço, os que incluem substâncias que contém óleos minerais e substâncias oleosas, óleo/água ou hidrocarbonetos/ águas misturadas, emulsões ou resíduos resultantes da destilação ou processo de pirólise, substâncias de cinzas, pó com metais e líquidos ou sedimentos que contenham metais ou compostos metálicos. Os metais Cr (VI), Ni, Zn, Pb, sulfetos inorgânicos, cianetos inorgânicos, hidrocarbonetos (oxigenados,

nitrogenados, e ou compostos sulfurados), furanos, dibenzo policlorados, dibenzo - p-dioxinas policloradas foram também selecionados como fatores de risco para o meio ambiente.

Segundo a legislação dos Estados Unidos, por meio da Agência de Proteção Ambiental (EPA) consta que: “O subproduto é um material que não é o primeiro produto de um processo e não é produzido separadamente no processo de produção”. Exemplos são resíduos tais como escórias, pós ou destilados em coluna, IISI (1994).

3.1 PÓ EM FORNO ELÉTRICO A ARCO

Durante o processamento de obtenção do aço em Forno Elétrico a Arco (FEA), devido às operações de refino e às altas temperaturas exigidas no processo, são geradas emissões gasosas. Parte dessas emissões condensam na forma de um pó com baixa granulometria, gerando o PAE, e o restante é eliminado na forma gasosa.

A figura 1 ilustra a fase do processamento de obtenção do aço onde é gerado o PAE em FEA.

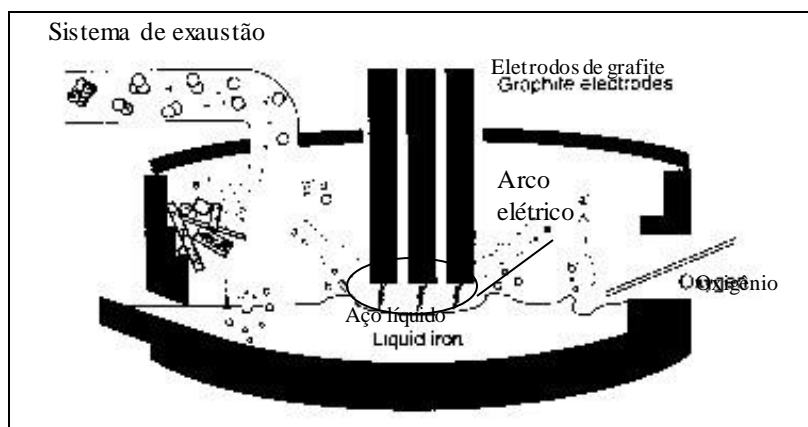


Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de formação do PAE.

Fonte: HUBER et al. (1999).

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Siderurgia IBS (2005), a produção mundial de aço bruto foi de 1 bilhão de toneladas no ano de 2004. No Brasil, a produção de aço bruto foi em torno de 33 milhões de toneladas. Atualmente a produção de aço por meio de FEA no Brasil é de 7,5 milhões de toneladas.

%	26-30	22-24	0,03-0,1	45	4-5	ND	3-3,5	0,4-0,6	6-7	1,5-1,9	1-2	1,8-2,2
---	-------	-------	----------	----	-----	----	-------	---------	-----	---------	-----	---------

Elementos, %							
Fe	42,00	Pb	1,26	Na	0,84	Cd	0,30
Zn	13,30	Si	1,29	S	0,32	Mo	0,07
Ca	4,75	C	1,10	Cu	0,19	Al	0,29
Mn	2,04	Cr	1,39	Ni	0,19	Co	0,05
Mg	1,61	K	1,32	P	0,17	-	-

ND - não detectado Fonte: Brehm (2004)

Tabela 3 - Composição Química do PAE da produção de aço baixa liga e aço alta liga- baseado em EUROFER EAF (1997); Hoffmann (1997); Strohmeier (1996), citado em European Commission (2000).

Componente	PAE/ aço baixa liga %	PAE/ aço alta liga %
Fe tot	25-50	30-40
SiO ₂	1,5-5	7-10
CaO	4-15	5-17
Al ₂ O ₃	0,3-0,7	1-4
MgO	1-5	2-5
P ₂ O ₅	0,2-0,6	0,01-0,1
MnO	2,5-5,5	3-6
Cr ₂ O ₃	0,2-1	10-20
Na ₂ O	1,5-1,9	N/a
K ₂ O	1,2-1,5	N/a
Zn	10-35	2-10

Pb	0,8-6	0,5-2
Cd	0,02-0,1	0,01-0,08
Cu	0,15-0,4	0,01-0,3
Ni	0,02-0,04	2-4
V	0,02-0,05	0,1-0,3
Co	0,001-0,002	N/a
As	0,003-0,08	N/a
Hg	0,0001-0,001	N/a
Cl	1,5-4	N/a
F	0,02-0,9	0,01-0,05
S	0,5-1	0,1-0,3
C	0,5-2	0,5-1
Basicidade	2,0-6,5	N/a
N/a-Não analisado		

A Figura 2 representa a destinação usual do PAE na Europa, de acordo com os dados da Comissão Europeia, European Commission (2000).

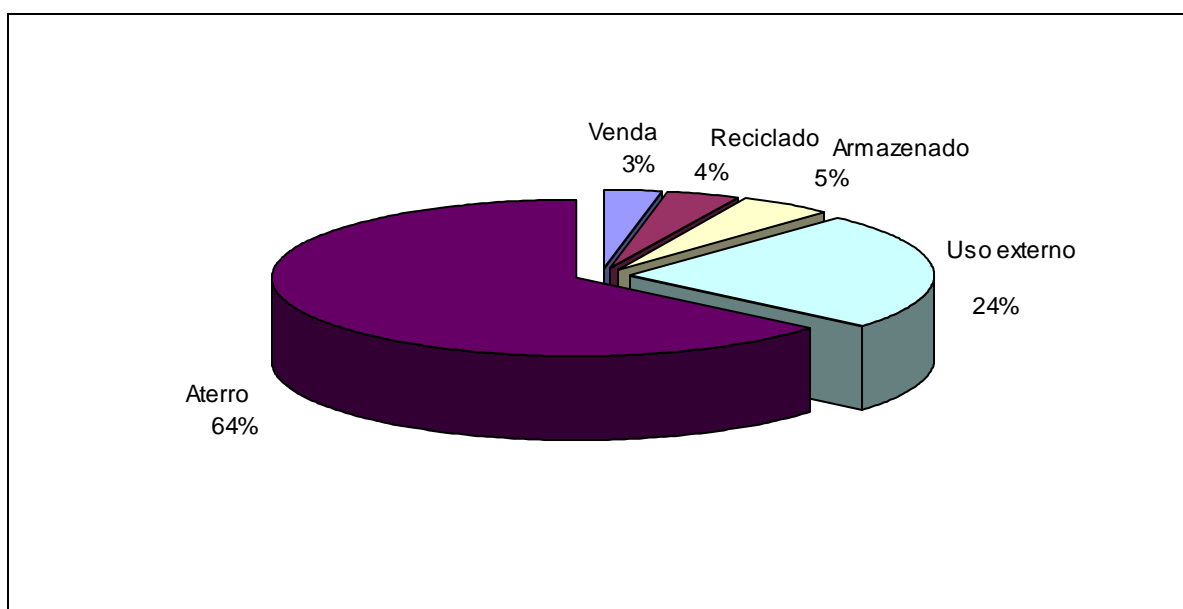


Figura 2 – Destinação do PAE na comunidade Européia, IPPC (2000).

Segundo IPPC (2000), o PAE pode ser reciclado por:

- precipitação, através do enriquecimento de Zn por retorno do Zn ao FEA;
- uso de estabilizadores ou vitrificadores;
- processos hidrometalúrgicos e pirometalúrgicos para recuperação do Zn e recuperação ou remoção de outros metais pesados.

Essas opções de reciclagem estão ganhando espaço, comparadas ao envio de PAE para aterros de resíduos industriais. O uso do ferro e metais pesados contidos no PAE em vez da deposição do PAE no solo seria a opção mais adequada.

3.2 ASPECTOS TEÓRICOS DA LIXIVIAÇÃO

3.2.1 LIXIVIAÇÃO DE MATERIAIS SÓLIDOS

Os materiais sólidos em contato com líquido dissolvem em alguma quantidade alguns de seus constituintes. Segundo o grau de dissolução dos constituintes, pode ocorrer lixiviação/percolação/difusão.

A lixiviação dos materiais ocorre através da infiltração natural nos solos ou em laboratório durante testes de coluna, ou ainda em tanques de lixiviação. O processo acontece segundo fatores físicos, químicos e biológicos, que levam os metais a se dissolverem na água com simultâneas interações químicas com o meio, Sloat (1997).

Testes de lixiviação/extração são empregados para simular cenários de campo de lixiviação ou acessar especificamente propriedades do material, assim como a liberação dos constituintes, relevante para o estudo da fertilidade dos solos (avaliação nutritiva) e/ou a contaminação ambiental (impacto ambiental).

A classificação mundial de métodos para os testes de lixiviação pode ser agrupada de acordo com suas características principais, Sloat (1997).

Os testes de lixiviação por batelada (simples) são baseados no equilíbrio entre o líquido e sólido, baixa razão L/S. Os valores de pH variam entre 4-5. As normas que se enquadram nesse perfil são: as norte americanas TCLP 1311 e Eptox, a holandesa NEN 7341.

Em alguns outros ensaios de lixiviação por batelada, o pH não é pré – fixado, mas o material impõe o pH do meio. Entre eles pode-se citar a norma alemã DIN 38414 S4, a francesa AFNOR X31-210, a japonesa JST-13 e a brasileira.

Testes de lixiviação em múltiplos grupos e testes com percolação são baseados no Equilíbrio Local Assumido (LEA). Existem testes com baixa razão L/S, (grupos em série), como o teste WRU (Reino Unido); grupos em série com razão L/S>10, como as normas NFX31-210 (França), ASTM DA793-88 (norte-americana), NEN 7349 (NVN2508) (holandesa), MEP method 1320, Sweden ENA (Suíça); testes por percolação ou através de fluxo, como a norma holandesa, NEN 7343 (NVN2508)-coluna com fluxo de baixo para cima; ASTM – coluna com fluxo de baixo para cima; coluna Alemã (pH estático).

3.2.2 PARÂMETROS PARA OS TESTES DE LIXIVIAÇÃO

Testes de lixiviação empregam um número de configurações de reatores e o controle de medidas para estabilizar o pH, potencial redox (E), tempo, etc.. Os testes são conduzidos por períodos específicos de tempo. Um número inicial de soluções de lixiviantes pode ser usado.

Os principais fatores que influenciam aspectos de lixiviação estão associados a fatores físicos e químicos.

Fatores Físicos

Segundo Sloop (1997), os fatores físicos influenciam na maneira como ocorre o contato entre o líquido e o material sólido e este fato não pode ser considerado separadamente das condições de lixiviação na qual o material fica sujeito no campo ou nos testes realizados no laboratório.

Exemplos de diferentes condições de lixiviação incluem solo natural exposto à água do mar, e resíduos expostos a percolação da chuva.

A combinação de modelamentos e o uso de certos aspectos de lixiviação em tanques ou colunas levam a resultados melhores para os testes. Isso pode ser feito aumentando o fluxo de líquido através da coluna ou aumentando o volume de líquido usado nos tanques. Para experiências em tanques, a aceleração da lixiviação é caracterizada pelo modo da agitação que é a responsável pela transferência de massa do sólido para o líquido. Geralmente experimentos em tanques se fazem nos estados de equilíbrio ou quase-equilíbrio, Soot (1997).

Testes de coluna usualmente simulam condições de campo tais como fluxo de fluido, transferência de massa e mecanismo de dissolução da forma mais real. Um caminho para acelerar o processo de lixiviação comparado com as condições de campo é aumentar a razão de percolação, Soot (1997).

Para materiais de caráter monolítico, o procedimento acontece com extrapolação para longas escalas de tempos para que os mecanismos sejam suficientemente entendidos.

Uma situação específica ou a simulação de cenário pode ser mais complexa quando outros fatores tais como diferença de temperatura e propriedades hidrogeológicas precisam ser avaliadas.

Soot (1977) considera os fatores físicos, tais como tamanho da partícula, homogeneidade ou heterogeneidade da matriz sólida (fase mineral), fluxo de lixiviado, temperatura, porosidade da matriz, permeabilidade, condições hidrogeológicas, como sendo os mais importantes para a lixiviação.

De acordo com Hjelmar e Traberg (1995) e Chandler et al. (1994), para sedimentos e resíduos granulares, dependendo da situação e da escolha do tipo de lixiviação, é necessário o pré-tratamento, incluindo separação líquido/sólido, secagem, subamostragem, redução de tamanho de partícula, compactação ou conservação.

Os principais fatores físicos geralmente considerados em testes de lixiviação estão apresentados a seguir:

a) Valores para razão Líquido/Sólido – A razão L/S mais usada é em torno de 10. Essa consideração, incluindo o fato de que o líquido pode ser separado mais facilmente do sólido

para altas razões L/S, torna fácil a obtenção de quantidade suficiente de líquido para análise. A partir do sistema concentrado, a razão L/S baixa é praticamente possível, Environment Canada (1990).

b)Propriedade das Partículas - A razão entre a área superficial das partículas e volume, a média do tamanho da partícula e a estrutura interna do poro em todo o material controlam a área superficial onde ocorre a dissolução do sólido no líquido. Grandes áreas superficiais por massa ou volume podem levar a dissoluções rápidas na superfície. Os materiais com partículas de diferentes naturezas exibem uma razão amplamente diferente de áreas superficiais por volume, distribuição de tamanho de grão, e estruturas internas de poro. Ocorrem, portanto, solubilizações diferenciadas dos minerais. O pH do lixiviado e o potencial de oxidação e redução são governados amplamente pelos elementos majoritários em concentração e em grau de solubilidade em cada mineral. A alta lixiviabilidade de alguns minerais pode ser controlada pela retenção de outros constituintes liberados, Environment Canada (1990).

c)Fluxo das Partículas - Em vários cenários o fluxo do líquido que passa através das partículas é facilitado tipicamente pela gravidade o que implica envolvimento com a cinética. A porosidade do material e o líquido sobre o material governam a velocidade do lixiviante através das partículas. Materiais com baixos valores de porosidade e baixa permeabilidade não deixam passar água e a velocidade do fluxo é muito baixa. Em casos extremos de solidificação, onde ocorre impermeabilidade da massa, a água não flui. Materiais com grãos finos podem comportar-se como materiais monolíticos. A cinética em um senso físico indica quando as condições do fluxo de fluido para cada concentração resultam na dissolução dos contaminantes no líquido percolante e se o lixiviado atingiu o equilíbrio com a dissolução do sólido. A razão da transferência de massa da partícula com a solução é crítica para cada caso. Em laboratório, onde o fluxo pode ser lento, a relação L/S aproxima-se de semi-equilíbrio. Para condições de fluido com fluxo lento e fase sólida com alta solubilidade a razão da dissolução pode ser mais rápida do que a razão com que os constituintes dissolvidos fluem e o equilíbrio entre líquido e sólido pode ser alcançado. Para fluidos com fluxo rápido e fases sólidas relativamente insolúveis a razão da mobilidade é maior do que a dissolução e o equilíbrio não é alcançado, Environment Canadá (1990).

d) Grau de Saturação - Testes de lixiviação geralmente são conduzidos abaixo das condições de saturação. Assim a quantidade de líquido requer análises químicas dos constituintes na ordem de alguns centos de mililitros. Os aspectos mais importantes são que a razão líquido/sólido (unidade de lixiviante que passa através de cada unidade de massa de sólido) é muito menor no campo do que na maioria dos testes de lixiviação e que abaixo das condições de insaturação os materiais estão expostos à neutralização por CO_2 e à oxidação com O_2 . As condições de insaturação no campo podem levar a valores de pH mais baixos e altos valores de potenciais redox do que os encontrados nas condições em testes realizados em laboratório. Se as condições liberadas são controladas por difusão em condições insaturadas o transporte dos contaminantes seria reduzido, Schaefer et al. (1995).

e) Trocas Físicas nos Materiais devido Idade/ Intemperismo/ Mineralização Trocas físicas que podem ocorrer com o envelhecimento são consideravelmente mais longas e lentas do que trocas na superfície mineralógica do material resultante da exposição aos processos tais como carbonatação e oxidação. Existem vários exemplos que ilustram esses fatos. Novos compostos argilo-minerais são formados com o tempo em cinzas de fundo de um incinerador municipal, Zevenbergen et al.(1994).

O aumento da capacidade de troca de cátions e o potencial de retenção de metais também são devidos ao envelhecimento do resíduo. Medidas resultantes de testes de lixiviação feitas em campo demonstraram a ocorrência de distintas trocas iônicas depois do envelhecimento do material, passados 10 anos, Schreurs (1995), citado em Slot (1997).

Assim, como exemplo pode ser citada a grande precipitação da calcita e brucita formada pela reação do óxido de cálcio do produto de cimento com magnésio e sulfato presente em alta concentração na água do mar, Hockley (1991).

f) Equilíbrio Local Assumido – Para todos os cenários identificados de lixivantes a razão relativa de dissolução e fluxo do fluido pode ser entendida antes determinando se há equilíbrio a nível de local entre um constituinte dissolvido da partícula e o fluido cuja a partícula está situada. Na maioria dos locais de lixiviação o equilíbrio pode ser acessado através da maioria das fases principais. Isso é importante para a identificação dos fatores químicos que controlam

as lixiviações. Sob outro ponto de vista, os controles cinéticos levam a mecanismos que podem ser descritos matematicamente, IAWG (1997), Hockley (1992).

Fatores Químicos

Os fatores químicos que influenciam fundamentalmente no processo que controla a solubilidade dos sólidos são: a influência do pH controlando a solubilidade das fases químicas; a influência dos agentes inorgânicos e orgânicos complexantes, solúveis, mobilizando, por sua vez, constituintes insolúveis em um intervalo de potencial Redox que troca a solubilidade dos constituintes; processo de reprecipitação ou processo de sorção, onde o constituinte se encontra inicialmente dissolvido retornando à fase sólida. Vários desses fatores estão ligados com algum agente inorgânico ou orgânico de complexação, extremamente dependentes do pH, Gomez (1986), Sloop (1994 e 1996).

Os principais fatores químicos considerados em testes de lixiviação são apresentados a seguir:

a) Equilíbrio e Cinética Química - Várias das reações de dissolução química que ocorrem nos sólidos são relativamente rápidas. Isso leva ao uso do equilíbrio baseado em reações de equilíbrio constante para descrever o sistema de lixiviação. Várias reações também são relativamente lentas ou extremamente lentas. Exemplos incluem várias reações de sorção e reações de remineralização. A cinética das reações é usualmente descrita baseada na aparente razão do soluto na solução frente a uma lenta dissolução do sólido que é função dos parâmetros do sistema tais como: temperatura, pH e reação estequiométrica, Sloop (1996).

Outro tipo de troca é a razão dinâmica que é relatada com troca de pH ou potencial redox. Tais trocas podem levar a um ajuste momentâneo de equilíbrio dos lixiviados, assim podendo-se considerar o sistema em equilíbrio. Entretanto, as trocas podem afetar dramaticamente a concentração dos constituintes. Quando um sistema está em equilíbrio é possível quantificar a massa do constituinte que está em equilíbrio na solução em relação à massa restante na fase sólida. Assim o sistema aproxima ao equilíbrio a transferência de massa da fase sólida para a fase de solução lentamente. A distribuição final equilibrada da massa entre as duas fases descreve a condição de equilíbrio, Sloop (1996).

b) Influência do pH na Dissolução - Vários metais exibem um aumento na solubilidade para valores de pH altos e/ou baixos, como exemplo o Pb e o Zn. Outros constituintes podem exibir solubilidade máxima para pH neutro, por exemplos os oxianions tais como os vanadatos, molibidatos ou boratos. Outros ainda apresentam solubilidade independente do pH como o Na e Cl. O pH nos testes de lixiviação/extração visa o semi-equilíbrio usualmente governado pela dissolução da maior fase mineral do sólido ou pelo CO₂ atmosférico. O pH inicial da lixiviação e o equilíbrio do pH podem ser bem diferentes, particularmente se a razão líquido/sólido, L/S, ou a razão da massa do material seco lixiviado para a massa do lixivante é tal que a fase sólida domina o sistema. Para altas razões L/S a solução pode ser muito importante. Em termos de controle de pH a distinção pode ser feita entre sistemas fechados para atmosfera e sistemas abertos para a atmosfera. Em sistemas abertos o pH pode ser fortemente afetado pela entrada do CO₂ no ar. Isso é particularmente importante para coletas percoladas em testes de laboratório. Devido à carbonatação a avaliação das condições de materiais alcalinos pode sempre levar à neutralização. O grau de umidade é importante para a razão da carbonatação. Os poros parcialmente preenchidos levam à rápida carbonatação devido ao aumento de 10 mil vezes da difusão do CO₂ no ar do que na água. A capacidade da neutralização ácida do material alcalino é um parâmetro crucial nesse contexto, porque dita como o material pode manter as propriedades alcalinas. O pH pode também ser influenciado por fatores biológicos. Indiretamente esse pH pode ser modificado pela formação de CO₂ através de degradação biológica da matéria orgânica. A concentração do CO₂ gasoso no subsolo devido a esse processo é geralmente muito maior do que o CO₂ atmosférico. Biologicamente gerado o CO₂ pode ser considerado responsável pelos efeitos de neutralização dos materiais alcalinos vindos ou em contatos com o solo. Outro processo biológico que pode levar à acidez, com a queda do pH, é a oxidação de sulfetos a sulfatos, Sloat (1996).

c) Influência da Complexação na Dissolução - Na presença de agentes complexantes específicos pode acontecer um aumento na concentração dos lixiviados, que mobilizados excedem a concentração da fase mineral, alterando o equilíbrio do sistema. Um exemplo comum de complexação inorgânica é a mobilização do Cd pela formação dos compostos complexos aniônicos tais como CdCl₄²⁻, Sloat (1997).

A estabilidade dos estados seqüestrados ou complexados mostra que o soluto ligado não está disponível para participar da fase de dissolução sólida/precipitação e equilíbrio na ausência do complexante.

No caso dos complexantes solúveis a hidrologia do sistema é importante porque o complexo solúvel passa a percolar do ambiente para o material e mobilizar os constituintes ou seja, a hidrologia do sistema permite a percolação de alguns constituintes da matriz para o meio.

Em vários casos específicos acontece a potencialidade crítica de mobilização do constituinte (cloreto) que pode ser lixiviado antes que a capacidade complexante possa ser ativada e os constituintes sejam mobilizados. Um exemplo é o cádmio, Sloat (1997). Em matrizes altamente alcalinas a complexação do Cd com o cloreto não é ativada e antes que o pH baixe para nível onde o cloreto movimentar-se se torna importante a lavagem do cloreto retirando-o da solução para um nível menos crítico de complexação do Cd, Sloat (1997).

Na avaliação dos testes, em particular testes em tanques de lixiviação, estas consecutivas reações podem ser revistas facilmente. Em sistema contendo matéria orgânica degradada, a complexação dos metais com o carbono orgânico degradado (DOC) é também muito conhecida, Belevi (1993), McCarty (1989). A formação do DOC pode ocorrer através da degradação biológica ou através da degradação química. Um exemplo da rota química é a libertação do DOC do material contendo matéria orgânica quando exposto a ambientes alcalinos. Em termos de mecanismos de mobilização uma distinção pode ser feita entre os metais na solução complexados por DOC em competição com outros sítios ligantes e metais já ligados a fragmentos de matéria orgânica que são liberados por degradação química ou biológica, McCarty (1989). O processo de degradação química não é bem reconhecido. Os dois mecanismos das reações com POM (particulados da matéria orgânica), DOC (degradação do carbono orgânico) e Me (metal) são:

Mecanismo 1: $POM - Me + OH^{1-} \rightarrow POM + DOC - Me$

$POM - Me + \text{atividade biológica} \rightarrow POM + DOC - Me$

Mecanismo 2: $POM + OH^{1-} \rightarrow POM + DOC$

POM + atividade biológica — POM + DOC

DOC + Me²⁺ — DOC – Me

d) Influência do Potencial Redox na Dissolução - O potencial redox num sistema é importante porque a ausência de oxigênio leva à formação de diferentes fases químicas com significativas diferenças de solubilidades comparadas com as condições oxidantes.

A formação de diferentes sulfetos metálicos insolúveis é um exemplo claro de reação. As condições redutoras podem ser uma propriedade do material estudado, isto é, escórias industriais e sedimentos, ou uma propriedade que é imposta por outro material oxidado, portanto tornando relevante as condições dos constituintes do meio. Essa condição pode desenvolver-se quando o material faz contato com material orgânico degradado. Em testes de lixiviação e extração as trocas redox são negligenciadas, Sloop (1994). Isso é permitido desde que as trocas de lixiviabilidade obedecem à ordem de magnitude de cada condição.

e) Influência da Sorção na Lixiviação - Várias fases sólidas minerais nos materiais apresentam propriedades sorbentes e são capazes de ligarem constituintes dissolvidos sobre a superfície através de reações de sorção.

Reações de sorção podem envolver formação de ligações que são relativamente fracas e que são muito rápidas. As espécies sorvidas, com as alterações de pH, potencial redox, complexação, mudam significativamente, podendo ocorrer dessorção de espécies.

Vários processos de sorção são grandemente dependentes do pH. A carga da superfície de sorção é importante e determina se ânions ou cátions são retidos. A superfície da carga é uma função do pH. O ponto de carga zero para um específico pH (ponto isoelétrico) pode formar adsorção/desorção na margem da superfície da carga (Sloop, 1997).

f) Influência de Produtos Secundários na lixiviação - A formação de reações de produtos secundários na superfície das partículas têm influência na lixiviação e não pode ser avaliada com base numa minoria de dados de experimentos de lixiviação ou amostras novas.

Zevenbergen (1994), por meio de estudos a respeito das cinzas de fundo do Incinerador Municipal de Resíduos Sólidos (MSWI), constatou que estas cinzas levam um tempo para estabilizar. O fator relevante é a carbonatação e a neutralização combinadas por meio do CO₂ biogênico (liberado pelos seres e plantas) e atmosférico.

Um outro exemplo é um material relativamente novo testado em pH com características alcalinas, devido à presença de cal. Com o tempo o material reage tornando-se neutro trazendo conseqüências diretamente ligadas à lixiviação de metais. Exposto às condições de campo por vários anos ocorre m trocas no material. Observações semelhantes têm sido feitas por alguns autores, Schereurs (1995), Kersten et al., (1995), quando eles reportam que as reações de dissolução são relevantes, inicialmente, e são repassadas por processo de desorção onde novas fases minerais são formadas.

O rol dos hidróxidos férricos é crucial para esse contexto. A formação de precipitados na interface pode dificultar o transporte dos constituintes. Esses fenômenos são pobremente documentados. Em estudos de laboratório, as situações na qual as reações ocorrem são apresentadas por Hockley (1992).

3.2.3 IDENTIFICAÇÃO DE MECANISMOS DE LIXIVIAÇÃO

A liberação dos constituintes de um resíduo sólido para o líquido acontece segundo um ou outro mecanismo, que é o fator que determina a lixiviação dos constituintes. Conforme o processo empregado nas análises, os resultados dos testes apresentam dados desiguais.

Os mecanismos são os controladores ou os fatores dominadores das liberações por parte dos constituintes. Os mecanismos normalmente estudados nas lixiviações de resíduos sólidos, de uma forma geral, são de difusão e a percolação, Slot (1997).

3.2.3.1 LIBERAÇÃO CONTROLADA POR MEIO DE DIFUSÃO

Segundo Poon (1999), a preocupação em estudar modelos de lixiviação para material monolítico trouxe para a literatura a aplicação da teoria de difusão.

Quando a permeabilidade entre o material a ser avaliado e o meio é relativamente grande, a transferência de massa interna do material da matriz determina a razão da liberação do constituinte para o meio. Isso pode ser descrito, em diferentes casos, por processo difusional, no qual as restrições físicas causadas pelo estudo do poro do material e interações químicas dos constituintes com a matriz são fatores controláveis.

Baseada na segunda lei de difusão de Fick uma simples relação pode ser derivada entre o fluxo de íons através da superfície da área unitária por unidade de tempo, Crank (1975) Trocas na estrutura do poro devido ao preenchimento, como no caso do endurecimento do resíduo do cimento num ambiente marinho, ou trocas nas condições químicas na superfície dos materiais devido à interação/neutralização com CO₂ atmosférico, levam para descontínuos tempos de fluxo. Existem casos que podem ser assim explicados, mas são difíceis de serem quantificados.

3.2.3.2 SISTEMA CONTROLADO POR MEIO DE PERCOLAÇÃO

A solubilidade dos constituintes em meio aquoso é o principal responsável pela liberação dos mesmos por percolação. A liberação acontece entre os constituintes, de acordo com o grau de solubilidade nos poros, Soot (1997).

Em diferentes cenários o fluxo das partículas é facilitado pela gravidade, envolvendo assim a cinética química.

A porosidade dos materiais tem grande influência no comportamento de lixiviação.

O transporte de massa do sólido para o líquido ocorre de forma vertical.

O uso de coluna como meio de lixiviar, dependendo do resíduo, sua granulometria e porosidade, resulta, além da lixiviação superficial, em percolação e, dependendo do fluxo empregado como determinante da velocidade do lixiviante, ocorre difusão.

3.2.4 ANÁLISES QUÍMICAS E CARACTERIZAÇÕES DO LIXIVIADO

Testes de lixiviação incluem a caracterização dos lixiviados. Geralmente o programa de caracterização consiste nas análises químicas dos componentes. Algum lixiviado produzido deveria ser analisado imediatamente dando prioridade a testes de pH, condutividade e, se

possível, potencial redox. Lixiviados produzidos pela lixiviação de materiais solúveis, particularmente para baixas razões L/S, são frequentemente complexos, misturas concentradas de vários componentes (i.e, altas concentrações de sais) e análises químicas podem ser difíceis devido às interferências por meios de absorção atômica e plasma de indução (AA, ICP-MS), Sloop (1997).

Caracterizações químicas adicionais dos lixiviados podem ser necessárias e muitas vezes estes devem ser submetidos a testes ecotoxicológicos, Sloop (1997).

3.3 LIXIVIAÇÃO APLICADA

Na literatura científica encontraram-se trabalhos relativos ao uso de processos de lixiviação, aplicados para extração de metais do PAE, com o objetivo de aplicar técnicas hidrometalúrgicas para a reciclagem desses metais Leclerc (2002) e Youicai (2000).

Além disso, alguns estudos de lixiviação têm sido realizados para a avaliação de processos de vitrificação e/ou estabilização do PAE. Pelino (2002) e Pereira (2001).

A falta de dados na literatura, a respeito do comportamento de lixiviação do PAE como resíduo sólido, fez com que estudos desenvolvidos em outras matrizes fossem analisados. Dentro desse contexto, ficou evidente a necessidade em escolher a área, na literatura, que abranja os parâmetros arrolados na lixiviação do PAE. O estudo da lixiviação de resíduos granulares e sedimentos industriais, portanto, integram esta parte da revisão bibliográfica.

3.3.1 TESTES DE LIXIVIAÇÃO PARA RESÍDUOS GRANULARES E SEDIMENTOS INDUSTRIAIS

Testes de lixiviação servem para caracterizar grande parte dos resíduos granulares e sedimentos industriais, particularmente quando utilizados ou dispostos. Assim, diferentes tipos de testes de lixiviação envolvem diferentes aspectos de lixiviação. Entretanto, a existência de vários procedimentos de lixiviação para caracterização de resíduos resulta em diferentes problemas que são semelhantes para diferentes campos industriais e técnicos. Existe, portanto, a necessidade de harmonização nos testes de lixiviação para caracterização de resíduos granulares e sedimentos industriais, Sloop (1997).

Testes de lixiviação são aplicados em resíduos para informar sobre a liberação de componentes específicos em condições que se aproximem mais das condições de campo. Essa informação pode ser usada subseqüentemente em modelos matemáticos para prever o resultado da lixiviação.

O uso dos testes de lixiviação serve para investigar o comportamento do produto residual, a relevância do cenário (isto é, as condições, propriedades e escala de tempo relatado para disposição e utilização), e deveria ser descrito suficientemente bem para facilitar a identificação do mecanismo que melhor controle a liberação dos elementos ou compostos por lixiviação. Isso facilitaria a escolha dos métodos e condições dos testes e levaria a várias informações necessárias para a avaliação e interpretação dos resultados dos testes. Os três objetivos típicos de testes de lixiviação são: determinação do impacto ambiental, controle de qualidade nos tratamentos dos resíduos e classificação do resíduo Slout (1997). As questões específicas que devem ser levadas em conta nos testes de lixiviação, de acordo com esses objetivos, principalmente são: Qual a razão dos vários contaminantes em função do tempo e/ ou L/S? Qual a influência dos vários fatores (pH, potencial redox, DOC, etc.) sobre a razão de lixiviação dos contaminantes? Qual é a quantidade total de lixiviado de algum contaminante sob condições que favorece a liberação (partículas com baixas granulometrias, altas L/S, pH na faixa de alta solubilidade dos contaminantes em questão)? Qual a quantidade específica de lixiviado que sob determinadas condições se relacionam com os valores limites apropriados? Esses valores obtidos permitem o controle de qualidade do resíduo, assim como a sua classificação, Slout (1997).

3.3.2 PROCEDIMENTOS DE LIXIVIAÇÕES

Existem diferentes testes de lixiviação que são aplicados em nível mundial para elucidar problemas ambientais a partir de elementos nocivos à saúde. A grande maioria dos testes atualmente utilizados pode ser enquadrada em testes de lixiviação em coluna ou testes de lixiviação por batelada. A tabela 4 ilustra os procedimentos, segundo diferentes normas internacionais de lixiviação.

Tabela 4 - Procedimentos mundiais, segundo normas de lixiviação de resíduos sólidos.

Normas	NBR10005 (Brasileira)	NEN 7343 (Holandesa)	X 31-210 (Francesa)	JST-13 (Japonesa)	DIN 38414 (Alemã)	EpTOX (norte- americana)	TCLP (norte- americana)
Variáveis							
Lixívia	Ac. Acético 0,5N	HNO ₃ 10 ⁻⁴ M	Água deionizada	Água deionizada	Água deionizada	Ác. Acético 0,5N	Ac. Acético 0,1N
Tempo(h)	24□4h	400 (7frações)	Lixiviações sucessivas	16	24	24□4h	18□2h
Razão L/S	16 L/ kg	10 L/kg	10L/kg	10L/kg	10L/kg	20L/kg	20L/kg
PH	5,0 □ 0,2	Determinado pelo material	Determinado pelo material	Determinado pelo material	Determinado pelo material	5,0 □ 0,2	Determinado pelo material
Mecanismo	Batelada	Coluna	Batelada	Batelada	Batelada	Batelada	Batelada
Diâmetro Part. (□)	< 9,5mm	<4mm	<4mm	0,5-5 mm	<10mm	<9,5mm	<9,5mm

A seguir serão apresentados os diferentes mecanismos utilizados em testes de lixiviação:

a) Testes de lixiviação em coluna – Nos testes de lixiviação em coluna o lixiviante é tipicamente passado através de uma coluna vertical, que contém o sólido, onde o líquido movimenta-se por meio de um fluxo determinado por uma bomba peristáltica que é então coletado e seus constituintes analisados, Soot (1997).

b) Extração ou Testes de Lixiviação em tanques – Existe um número de diferentes extrações ou procedimentos de lixiviações em tanques, bateladas de amostras em que os resíduos granulares ou sedimentos industriais entram em contato com o lixiviante em vasilhame fechado ou aberto, que agitado por um período, depois de um tempo atinge as condições de equilíbrio/estado estável. Subseqüentemente as fases sólida e líquida são separadas e o líquido é analisado segundo parâmetros de interesse, Soot (1997). O tempo de contato pode variar de poucas horas a poucos dias e são ajustados de acordo com as horas de trabalho. Num teste simples de lixiviação de um tanque o procedimento é recorrer para a razão específica L/S. Para maioria dos tipos de resíduos é impraticável desenvolver testes de lixiviação em tanques para razão L/S menor do que aproximadamente 2L/kg. Os testes podem ser desenvolvidos para alguma razão L/S acima de 2L/kg, mas para altos valores de L/S problemas de detecção podem aparecer. Testes de lixiviação em tanque padronizados são desenvolvidos para razão L/S entre 2 e 20 L/kg. Se alíquotas de lixiviante são removidas e analisadas para diferentes intervalos de tempo durante os testes simples de lixiviação em tanques, o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio pode ser analisado, através do exame da concentração dos constituintes em questão, Soot (1997).

c) Testes de lixiviação múltiplos tanques - O procedimento descrito anteriormente é repetido em diferentes tempos, usando lixiviante fresco para cada tempo. Em poucas variáveis a fase sólida é renovada, Soot (1997)

d) Testes de lixiviação com pH estático - São lixiviações simples de tanque em que o pH é mantido em valores constantes através de adição de ácido ou base. O resultado é usado para

modelos hidrogequímicos. A mobilidade dos elementos em testes simples ou múltiplos de lixiviação é obtida para altas razões L/S (tipicamente 50 para 20L/kg) ou para resíduos com pequeno tamanho de partícula (<100-200µm), sob condições de pH estático para 1 ou 2 valores de pH, favorecendo a solubilidade dos constituintes em questão ou simulando condições específicas. As condições dos testes são usualmente designadas para minimizar resistências físicas e químicas para lixiviação e permitir o controle da mobilidade para valores de pH. Em vários testes regulares a mobilidade dos constituintes é alcançada simplesmente através de aplicações de lixiviantes agressivos contendo ácidos ou agentes complexantes, i.é., ácido carbônico/CO₂, ácido acético, acetato de amônio, EDTA e ácido cítrico, Sloat (1997).

e) Extrações especiais - São várias vezes usadas para investigar aspectos específicos da lixiviação de resíduos semelhantes, bem como a associação de componentes lixiviados com várias fases minerais, Sloat (1997).

f) Extração química sequencial, Tessier (1979) - Semelhante àquela usada para caracterização de sedimentos, tem sido desenvolvida para materiais residuais granulares embora sua aplicabilidade prática seja questionada, Wallmann (1993), Gruebel (1998).

g) Combinação de testes de lixiviação em lotes múltiplos e coluna - Permitem combinar a habilidade de testes de lixiviação em coluna para descrever o comportamento de lixiviação para baixas razões L/S com a habilidade dos testes de lixiviação em batelada para descrever condições de lixiviação para altos valores de L/S dentro de um período relativamente pequeno.

h) Testes de Lixiviação Lysimeter - São ditos testes de lixiviação em larga escala que se desenvolvem sob condições naturais, realizados portanto em laboratório, simulando as condições de campo. A duração desses testes pode ser na ordem de um ano ou vários anos. Esses testes podem levar à informação da composição inicial do lixiviado para muito baixas razões L/S, Sloat (1997). Esses testes ainda estão em discussão, exigindo mais estudos a seu respeito.

3.3.3 CONDIÇÕES PARA TESTES DE LIXIVIAÇÃO DE RESÍDUOS GRANULARES E SEDIMENTOS

As condições dos testes de lixiviação têm grande influência sobre o sistema de lixiviação Hjelmar e Troberg, 1995.

Várias condições são importantes para a utilização dos testes de lixiviação e são assim citadas: pré-tratamento da amostra do resíduo, composição do lixivante (solvente), modo e método de contato do resíduo, razão líquido/sólido (L/S), tempo de contato, temperatura, separação do lixiviado da fase sólida, análise do lixiviado.

Em vários testes padronizados de lixiviação para resíduos granulares, as condições citadas acima são fixadas. Em outros casos as condições dos testes podem ser encontradas de acordo com o tipo e propostas dos testes de lixiviação e o cenário em questão.

a) Pré-Tratamento

Dependendo da situação e da escolha do tipo de teste de lixiviação, é necessário, de acordo com o material residual, o pré-tratamento, incluindo separação líquido/sólido, secagem, subamostragem, redução de tamanho de partícula, compactação ou conservação, Slot (1997).

Resíduos em particular podem conter fases que devem ser separadas do volume da amostra por procedimentos como decantação, filtração a vácuo ou pressão, centrifugação. A separação da fase aquosa pode ser analisada como lixiviado inicial.

A secagem da amostra de resíduo pode ser necessária antes da redução de tamanho da partícula da amostra. Em casos de materiais voláteis, tais como Hg, compostos orgânicos, assim como água de cristalização, a operação de secagem deve ser dentro do possível executada a baixas temperaturas, Slot (1997).

As técnicas de subamostragem utilizadas (quarteamento ou conagem ou aplicação de riffles ou outras técnicas de divisão) devem garantir que as subamostras obtidas sejam verdadeiramente representativas quanto ao volume de amostra, Slot (1997).

Freqüentemente materiais com granulometrias maiores devem ser moídos até valores de tamanho de partícula abaixo de 10 mm. Quando um resíduo é moído é importante tomar precauções para evitar contaminação, trazendo o material limpo, Slood (1997).

Vários materiais residuais, particularmente quando úmidos, podem reagir antes do ensaio por reações de carbonatação e oxidação em contato com a atmosfera. Essas reações aumentam com a redução da granulometria de amostra do resíduo. Se a estocagem faz-se necessária, o resíduo deve ser colocado em estado seco em “containers” e em ambientes frios até que os testes iniciem, Slood (1997).

b) Composição do Lixivante

Em vários testes de lixiviação, lixivantes não agressivos semelhantes à água desmineralizada ou água inicialmente ajustada para pH 4 com HNO_3 são prescritos para simular lixiviação com água da chuva, Slood (1997).

Para baixas e moderadas razões L/S o pH e a composição do lixiviado na maioria dos casos são controlados pela fase sólida e portanto relativamente independentes da composição do lixivante. Para altas razões L/S ou se lixivantes mais agressivos são usados, o pH e as condições de lixiviação podem ser influenciados pelo lixivante.

Para testes de lixiviação que simulam cenários semelhantes a ambientes marinhos, deposição em bacias sanitárias, etc., outros lixivantes semelhantes à água do mar ou lixiviado artificial são usados. Esses preparados artificiais devem funcionar como brancos, descontando-se os valores dos constituintes os quais por ventura forem os propostos na análise, Slood (1997).

c) Modo de Contato do Resíduo/Contaminante

Considerando que o objetivo da maioria dos testes de lixiviação consiste em investigar a transferência dos compostos da fase sólida para a fase líquida, é importante controlar as condições que podem afetar a razão de transferência entre as fases, Slood (1997).

Se a interpretação é baseada na admissão que todo o resíduo presente está em contato com o lixivante, esta condição pode ser verdadeira.

Para testes de lixiviação em coluna bons contatos entre líquido/sólido são necessários usando fluxo adequado.

Para testes de lixiviação em batelada boas misturas devem ser desenvolvidas por rotação dos vasilhames de lixiviação ou por agitação. A agitação deve ser suficientemente apropriada para evitar extrema redução do tamanho das partículas por abrasão, Soot (1997).

Se o resíduo testado é termodinamicamente instável, abaixo das condições ambientais ou por outra forma facilmente oxidada ou carbonatada, deve ser necessário evitar o contato com a atmosfera por uso de equipamentos com material resistente à difusão ou uso de atmosfera de nitrogênio, Soot (1997).

Equipamentos fechados são utilizados para prevenir o escape de materiais voláteis. Em testes de lixiviação em coluna onde frações do lixiviado são coletadas por um período de tempo, isso pode ser necessário, protegendo assim o lixiviado da presença do oxigênio, reduzindo o componente CO_2 , que reduziria o pH dos lixiviados alcalinos que formam carbonatos, Soot (1997).

d) Razão líquido/sólido – A razão L/S é definida como a razão entre a quantidade de lixiviante que em algum tempo tenha entrado em contato com o resíduo testado. L(litro) é geralmente um volume e S é a massa seca do resíduo (i. é, kg).

A escolha da razão L/S para testes de lixiviação depende do objetivo e do tipo de teste em questão, a solubilidade dos componentes e o limite de detecção. Os resultados dos testes de resíduos granulares e sedimentos industriais são expressos em termos da composição do lixiviado ou de quantidades dos componentes do lixiviado. Sob certas condições e quando a projeção física e situação hidráulica é conhecida, a razão L/S pode ser convertida para uma escala de tempo em ambiente natural por um dispositivo ou utilização do cenário, Soot (1997).

e) Tempo de Contato – A quantidade de tempo durante o qual a fase líquida está em contato com a fase sólida influencia na quantidade de componentes do resíduo lixiviado, a menos que as condições de equilíbrio sejam alcançadas. Para testes com pequenas durações ou métodos para o qual partículas de pequenos tamanhos não são usadas, o alcance do equilíbrio é normalmente dificultado, Soot (1997).

Nos testes de extração que usa coluna, o tempo de contato é também função do fluxo.

f) Temperatura – A temperatura afeta os resultados de lixiviação. Por conveniência a maioria dos testes de lixiviação são executados à temperatura ambiente. Entretanto, altas temperaturas podem ser usadas para acelerar a lixiviação, mas isso pode alterar as propriedades do resíduo e portanto não é recomendado, Soot (1997).

g) Separação do Lixiviado da Fase Sólida – Lixiviados são comumente separados do resíduo granular e sedimentos industriais por filtração a vácuo ou pressão usando membrana com $0,45\mu\text{m}$. Entretanto, partículas coloidais pequenas podem passar através do filtro com $0,45\mu\text{m}$. Um poro pequeno de tamanho $0,2\mu\text{m}$ deve ser usado para remover pequenas partículas. Filtros de fibra de vidro são necessários quando materiais hidrofóbicos, moléculas orgânicas com baixas solubilidades ficam suspensas no lixiviado. Filtrações sob pressão são preferidas as a vácuo, principalmente para lixiviados contendo componentes voláteis, Soot (1997).

3.3.4 ESPECIAÇÃO QUÍMICA E MODELAMENTO MATEMÁTICO

Quando em dados de lixiviação não existem indicações diretas das formas químicas controlando a liberação dos elementos interessados, deve-se fazer a especiação química.

A forma química dos elementos, assim como a presença de agentes complexantes específicos e fases sorvendo, é crucial para a liberação.

Baseada na constante de estabilidade determinada através da larga variedade de fases químicas, na qual elementos podem ocorrer, é possível, através do modelamento das espécies geoquímicas, determinar o controle da maior fase de solubilidade existente no sistema, Felmy (1984). Os modelos têm sido considerados incluindo processos sorbitivos e de complexação com substância orgânica.

3.3.5 MECANISMOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DOS CONSTITUINTES

Para resíduos granulares e sedimentos, vários cenários de lixiviação são relevantes. Em sistemas semelhantes, condições de equilíbrio são alcançadas se a razão de liberação do

constituente das partículas individuais é rapidamente comparada à velocidade da água percolada, Sloat (1997).

Sistemas fora do equilíbrio, ou condições de lixiviação cineticamente controlada, são condições onde a velocidade da água através do material é alta comparada com a razão da liberação do constituinte advindo das partículas.

Para resíduos granulares com sistemas abaixo das condições de equilíbrio a quantidade de constituinte liberado para um específico valor L/S pode ser controlada através da solubilidade.

A liberação controlada através da solubilidade pode ser descrita como a composição do lixiviado ditada pela dissolução parcial da fase mineral que retorna o equilíbrio com o lixiviante, Chandler (1994).

O fluxo do líquido que passa através da partícula aumenta o contato do lixiviante com a fase sólida, facilitando o alcance do equilíbrio químico.

Em vários instantes fases muito solúveis (cloretos) podem dissolver completamente, resultando em um lixiviado controlado por uma quantidade disponível do elemento no composto presente no sólido, Chandler (1994).

Baixas razões L/S ($< 0,5L/kg$) favorecem as baixas lixiviações (favorecem o controle de solubilidade), ao contrário dos altos valores das razões L/S, em que a lixiviabilidade é maior dependendo da solubilidade dos vários constituintes.

Para granulometrias finas de resíduos granulares ou sedimentos industriais que são localizados em água estagnada, o mecanismo de controle da liberação pode ser através da difusão pela superfície do volume.

Os fatores que influenciam na liberação dos contaminantes em resíduos granulares e sedimentos industriais são listados a seguir: tamanho da partícula do resíduo, homogeneidade do resíduo, modo de contato entre lixiviante e resíduo, lixiviante/tempo de contato do resíduo ou razão do fluxo do percolante (água), temperatura, sorção/troca de propriedades do íon no resíduo, grau de contato com a atmosfera (oxidação, contato com o CO_2), condições redox do

sistema de lixiviação e o meio, composição do lixiviante, particularmente a força iônica e a presença de agentes complexantes.

Alguns procedimentos de lixiviação em laboratório acontecem em condições similares às do campo para evitar a influência dos fatores que podem perturbar a interpretação dos resultados.

A sensibilidade dos resíduos para os vários fatores de controle variam com o tipo de resíduo investigado e a identidade do cenário.

3.3.6 EQUILÍBRIO EM TESTES DE LIXIVIAÇÃO

Todos os testes de lixiviação para resíduos granulares e sedimentos industriais pertencem a uma das 2 categorias: testes que se desenvolvem em condições de equilíbrio e não-equilíbrio (testes dinâmicos).

Quando a interpretação dos resultados dos testes de Lixiviação é baseada em condições de equilíbrio existe o equilíbrio termodinâmico ou uma condição de estado estável entre as fases sólida e líquida, que é obtida através do tempo de contato interior permitido em cada teste.

A condição de equilíbrio assumida pode em vários casos corresponder ao chamado equilíbrio local assumido (LEA). Isso se aplica por exemplo ao desenvolvimento dos testes de lixiviação em coluna para materiais granulares que provem de uma razão de percolação suficientemente baixa, Sloop (1997).

Gradientes de concentração podem existir ao longo do caminho da coluna, mas para algum ponto interno as condições de equilíbrio/estado estável pode existir entre o resíduo granular e a fase líquida percolante.

O fracasso para realizar o LEA resultaria numa pobre reprodutibilidade de resultados, o que depende grandemente do fluxo através da coluna. Resultados semelhantes não podem ser comparados diretamente com a razão L/S e com os resultados dos testes de lixiviação em batelada, Sloop (1997). Segundo o mesmo autor, para testes de lixiviação em coluna, entretanto, há uma razão de fluxo máximo, para algum material e algum constituinte. A razão do fluxo máximo não pode ser excedida ou o LEA seria invalidado.

Para bacias de sedimentação ou resíduos granulares expostos a infiltrações de precipitação, a razão da percolação é geralmente menor do que a razão do fluxo aplicado em colunas de testes de lixiviação acelerados, de modo que isso favorece o LEA para sistemas em escalas cheias, que seriam executados para vários constituintes de interesse. O equilíbrio local assumido (LEA) pode ser então estimado várias vezes. Como exemplo isso pode ser aplicado para situações onde o material residual submetido reage lentamente, comparado com o período durante o qual as propriedades de lixiviação estão sendo avaliadas (por exemplo, a liberação do Si de vários minerais silicatados), Sloat (1994).

Se os resultados são extrapolados, depois do tempo determinado pela sua estrutura, semelhantes trocas de potencial seriam consideradas por modelamento.

Em testes de lixiviação num sistema dinâmico o não-equilíbrio é resgatado. Na prática com a manutenção do sistema de lixiviação para condições longe do equilíbrio é possível maximizar o monitoramento por transferência de massa da fase sólida para líquida. A propriedade medida nesse caso é a razão da liberação expressa em termos de fluxo através da superfície (i.e., mg/m²/s), que é comparável com os resultados dos testes usados para medir a razão de difusão dos contaminantes de materiais monolíticos, Sloat (1997).

Para testes em estado de equilíbrio (LEA) o sistema torna-se dinâmico para altas razões e/ou granulometrias grandes, Sloat (1997).

3.3.7 DIFERENTES MATRIZES: COMPORTAMENTO DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS

A lixiviação de metais foi estudada para diferentes matrizes.

Twardowska e Szczepanska (2002) estudaram a lixiviação da cinza volante do carvão polonês, por meio de testes de laboratório e colunas montadas no meio ambiente com longo tempo de lixiviação, e perceberam as inconsistências entre os testes de lixiviação por batelada, em laboratório e os ocorridos no campo (testes em coluna), e que os valores de pH em função do tempo são a chave para o comportamento de lixiviação desse material.

Os testes de lixiviação com coluna, por serem dinâmicos, são apontados como os melhores simuladores, a longo tempo, das lixiviações desses materiais nas condições de campo, porém

as interações ambientais mais complicadas e distorções nas escalas de tempo podem causar erros qualitativos e quantitativos nos comportamentos de lixiviações dos elementos traços desses materiais. A sugestão dos autores é que modelamentos precisos deveriam basear-se no estudo dos macroelementos do material, responsáveis pela formação de fatores que controlam a liberação dos elementos traços (pH-E).

Elementos traços mostraram fracas lixiviações devido aos moderados valores alcalinos de pH (10,2-10,6), que foram estabilizados no campo por meio de extrações sucessivas e pela presença maior de outros metais como anions (hidróxidos, sulfatos), que reduzem a lixiviabilidade do Ca.

Choi et al.(2002) estudaram a lixiviação (testes em batelada com água) nas cinzas volantes do carvão sub-bituminoso e antracito que confirmaram outros estudos. Os autores mostraram a razão entre a dissolução dos metais e as suas respectivas posições nas partículas das cinzas. Na e Ca são prontamente lixiviados das cinzas indicando suas associações com as superfícies das partículas nas cinzas e são responsáveis pela liberação dos outros metais. O Mg apresenta menos disponibilidade de lixiviação que os outros dois. E, em comportamento intermediário estão: K, Fe, Cd, Pb, Cu e Zn.

Amostras de água subterrânea foram coletadas para monitoramentos ambientais e confirmaram a influência química das cinzas volantes dispostas no solo nas águas subterrâneas.

A baixa liberação dos metais Cd, Pb, Cu e Zn, confirmadas pelos testes por batelada/água, implica em problemas na disposição das cinzas volantes, no solo, considerando-se longo tempo de lixiviação no meio ambiente.

Cai et al. (2003) estudaram ambientes aeróbicos e anaeróbicos, durante os testes de lixiviação (por batelada), de cinzas de resíduos incinerados. O elemento focado nesse estudo foi o cromo. As altas concentrações de alumínio metálico (Al^0) podem ser responsáveis pelas variações nas lixiviações do cromo nas cinzas. Em ambientes anaeróbicos a lixiviação do Cromo é reduzida pela oxidação do Al pelo Cr^{6+} , com conseqüente formação de Cr^{3+} .

Os resultados mostram que as condições de lixiviação por batelada podem afetar significativamente a lixiviação do Cr. Os testes de lixiviação em meios aeróbicos levam a altas lixiviações do elemento Cr, em relação a amostras testadas em ambientes anaeróbicos, fechados.

Geelhoed et al.(2002) estudaram o modelamento geoquímico no processo de controle do lixiviação do cromo (batelada) e sua identificação em resíduos de minério cromita. A dissolução da fase sólida é responsável pela liberação do Cr^{6+} , Al, Ca, Si e Mg da cromita no processamento do resíduo no intervalo de pH 8 a 12. Esses resíduos apresentavam altas capacidades de tamponamento, o que dificulta as trocas de pH em condições naturais.

Análises quantitativas dos extratos dos lixiviados mostraram a dissolução da fase sólida consideravelmente menor que a prevista pelo modelo e a lenta cinética de dissolução foi também ilustrada pelas diferenças observadas nas concentrações de Ca nas soluções e tamponamento de pH.

Ciccu et al. (2003) estudaram a imobilização de metais pesados existentes no solo pela adição de vários resíduos industriais. Os resultados obtidos em laboratório por meio de lixiviações em coluna demonstraram que pequenas adições de cinzas volantes e outros tipos de resíduos reduzem drasticamente os metais pesados de efluentes.

Cheeseman, Sollars, McEntee (2003) estudaram a lixiviação de lodos de tratamento de esgotos, bem como avaliam as propriedades e microestruturas de materiais cerâmicos obtidos por meio desses resíduos. Esses lodos apresentam baixas capacidades de neutralizações ácidas e significativas frações lixiviadas de Cu, Mn e Zn, abaixo das condições ácidas. O material cerâmico (SSA sinterizado) mostrou reduzidas lixiviações para todos os metais analisados.

Kylefors, Andreas e Lagerkvist (2003) traçaram comparações entre testes de pequena, média e larga escala para prever o comportamento de lixiviação de aterros. Aterros geram emissões a longo tempo e são lixiviados, por isso a preocupação com fatores ditados como determinantes foram estudados. Esses fatores são: razão L/S, processos biológicos, recirculação de água, tamanho de partículas, duração do experimento, temperatura e pré-tratamento do resíduo.

Kersch et al.(2004) usaram a norma holandesa NEN 7343 (coluna), para estudar a lixiviação dos metais na cinza volante de incineradores municipais de resíduos sólidos, (Rotterdam). As

atmosferas de CO₂, em fluxos constantes, foram os ambientes escolhidos pelos autores para realização dos testes de laboratório. Os testes de lixiviação mostraram a lixiviabilidade aumentada para o Sb, e uma notável redução na lixiviabilidade do Zn, Pb, e em particular para o Mn.

Jiang et al.(2004) estudaram a cinética de lixiviação de minérios de prata-mangânês (China), na presença de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico. Os testes desenvolveram-se em reatores cilíndricos (1L) imersos em banhos de água controlados termostaticamente. Os testes de lixiviação foram designados para examinar os efeitos das velocidades nos banhos, tamanhos de partículas, temperaturas e as concentrações de H₂O₂ e H₂SO₄. Os autores concluíram que esses fatores são os que têm maior influência nas lixiviações.

Altundogan, Boyrazli e Tumen (2004) mostraram a eficiência da lixiviação do cobre (batelada), de escória de conversores na presença de H₂SO₄-K₂Cr₂O₄ ao invés de H₂SO₄. Os autores mostraram a diminuição na lixiviabilidade dos metais Co, Zn e Fe, e o aumento da lixiviabilidade do Cu com H₂SO₄-K₂Cr₂O₄.

Enell et al.(2004) desenvolveram uma coluna para determinar a lixiviação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) de solos contaminados. Os resultados indicaram que sob as condições experimentais da pesquisa a liberação dos PAHs da matriz do solo para fase aquosa pode ser facilmente controlada, mas o processo tem baixo rendimento e o PAHs não teria uma extensa liberação somente da lixiviação com água.

Assim, com esse estudo os autores concluíram o baixo risco ambiental desses compostos.

Stamboliadis, Alevizos e Zafiratos (2004) estudaram a lixiviação de minérios de ferro como fonte de ferro concentrado em depósitos de minérios da Grécia. Os autores concluíram que o trabalho não trouxe a solução final para o problema.

Senanayake e Das (2004) traçaram estudos comparativos da cinética de lixiviação da laterita limonítica e óxidos de ferro sintetizados em H₂SO₄ contendo dióxido de enxofre. Em atmosfera constante de SO₂ a razão de lixiviação do ferro da laterita limonítica nos primeiros 30-60 minutos é aproximadamente de primeira ordem. Isso é consistente com o comportamento de lixiviação dos óxidos de ferro sintetizados na ausência ou presença de SO₂.

Subseqüentemente, a razão da lixiviação mostra ser controlada pela baixa difusão do H⁺ através da camada sólida insolúvel produzida durante a lixiviação. A dissolução do níquel segue a mesmo caminho do ferro. A dissolução do Mn e Co não seguiram o caminho do ferro e do níquel, devida a reação direta com o SO₂.

Machado et al.(2004) estudaram a contaminação por metais pesados em Santo Amaro – BA, utilizando colunas para os testes de lixiviação com HCl, a norma NBR 10.005 e 10.006 (testes de solubilização) e concluíram que a escória resultante do processo de beneficiamento do chumbo, que foi utilizada de várias formas na fábrica, mostrou concentrações de 13.000 ppm de Pb em amostras superficiais de solo. Para águas subterrâneas, foram obtidos valores de concentração de chumbo em torno de 200 ppb, acima do limite máximo permitido para água potável (50 ppb).

Kelebek, Yörük e Davis (2004) estudaram a caracterização do pó em fornos com oxigênio(BOF) e a remoção do Zn por lixiviação ácida(H₂SO₄). As separações físicas foram consideradas inapropriadas pelos autores para esse tipo de complexo de material. Os processos químicos são os prováveis de sucesso para essas separações. Isso ficou demonstrado pela remoção do Zn (81%), em banhos de soluções aquosas de H₂SO₄, (pH2) para partículas > 38µm.

Pelino et al.(2002) estudaram a vitrificação do PAE, pelo fato dos testes de lixiviação (TCLP) indicarem as concentrações dos metais (Cr, Pb, Zn, Cu e Cd) excedentes aos limites permitidos pela legislação.

A lixiviação do PAE foi analisada por Heck e Weber (2000 b). Segundo estes autores o comportamento de lixiviação do PAE em meio aquoso, em diferentes faixas de pH, mostrou diferentes solubilizações para os mesmos metais. Em valores de pH para faixas de 1 a 12 criase condições para a solubilização de seus constituintes –entre eles, alguns considerados tóxicos em níveis elevados (com exceção do Ba).

A faixa de pH entre 9 e 10 foi considerada como sendo “zona de proteção” onde a solubilidade desses elementos é mínima no PAE. O valor da concentração de alguns deles (com exceção de Zn) pode ser menor do que o limite máximo preconizado para a água utilizada em alguns tipos de aplicações.

Heck, Costa e Weber (2000 a) ditam as espécies químicas predominantes no PAE como sendo os minerais franklinita e a zincita. Esses minerais são resistentes à dissolução em água arejada e agitada, em pH's 7 e 10 (solução de NaOH).

O PAE, em soluções de HCl, H₂SO₄ E NaOH e em água, tem sua composição mineralógica mineralógica em parte modificada.

Heck e Weber (2001) simularam o sistema poeira-água usando a termodinâmica computacional, (programa CHEMSAGE) e compararam os resultados preliminares com dados experimentais, coletados previamente.

Conforme observado experimentalmente, a variável pH 'livre' da água aumentou em contato com o PAE, refletindo a oxidação do Zn⁰ a Zn²⁺. Também a simulação reproduziu esta tendência, com o pH da água variando até o valor de 8,27. Para esta simulação foram usados ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Para a parte básica da lixiviação, a simulação foi realizada com NaOH.

A tendência geral, de haver uma dissolução acentuada dos elementos analisados nos valores extremos de pH – conforme os ensinamentos de Pourbaix, era esperada. Foi visto que somente no extremo ácido essa previsão aconteceu..

Em função do valor do pH da solução ocorreu uma transformação da fase sólida inicial (PAE) representada pela franklinita, ZnO-Fe₂O₃, em hematita, Fe₂O₃, com a total dissolução do zinco na solução, abaixo do pH 5,75 . A dissolução do zinco e do ferro no PAE em valores muito baixos de pH é um exemplo; a não-dissolução em valores de pH elevados provavelmente se deveu às condições de baixo teor de oxigênio da água simulada termodinamicamente.

A simulação, no entanto foi muito mais rica em informações sobre as espécies iônicas, ou não, dissolvidas na solução aquosa.

Estudos experimentais que avaliem o comportamento de diferentes metais presentes no PAE em função de diferentes parâmetros de lixiviação não estão disponíveis na literatura. Esta avaliação permite estabelecer condições adequadas de avaliação e serve de instrumento para

medir o risco ambiental de disposição deste resíduo no ambiente. Assim, este trabalho irá avaliar o comportamento do Cu, Zn, Pb, Cr, Cd e Mn em função de diferentes parâmetros de lixiviação.

Vargas (2002) estudou entre outras propostas a adição do PAE aos blocos de cimento e pastas de cimento para fins ambientais. Concluiu que o uso do PAE nessas matrizes cimenteiras repassa a classificação do PAE de classe I tóxico, para classe II (não inerte).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado para este estudo foi o pó de aciaria elétrica, (PAE). Este material é gerado durante processamento de obtenção do aço. A geração do pó fica em torno de 10-20 kg/t de aço produzido.

As amostras utilizadas na pesquisa são as mesmas estudadas por Brehm (2004). As amostragens do PAE seguiram as recomendações ditadas por Brehm, seguidas de cominuição em moinho de porcelana. A cominuição do material foi adotada com a finalidade de aumentar as superfícies de contato entre sólidos e líquido. Assim, as extrações ao longo dos processos de lixiviação, foram superestimadas. Os moinhos de porcelana foram empregados nessa etapa para evitar a contaminação por parte dos metais em moinhos convencionais.

As amostras foram coletadas no sistema de despoeiramento de uma usina siderúrgica e provenientes de diversos dias de produção do aço durante um período de 6 meses.

O material foi coletado num ponto único, seguindo a otimização do funcionamento do sistema de despoeiramento. O resíduo foi acumulado em um único container até que esse estivesse cheio e após foi retirado e levado para o local de estocagem.

No procedimento experimental dessa tese foram realizados diferentes testes divididos em dois grupos: testes de caracterização do PAE e testes de lixiviação do PAE.

A figura 3 mostra o fluxograma dos procedimentos experimentais adotados.

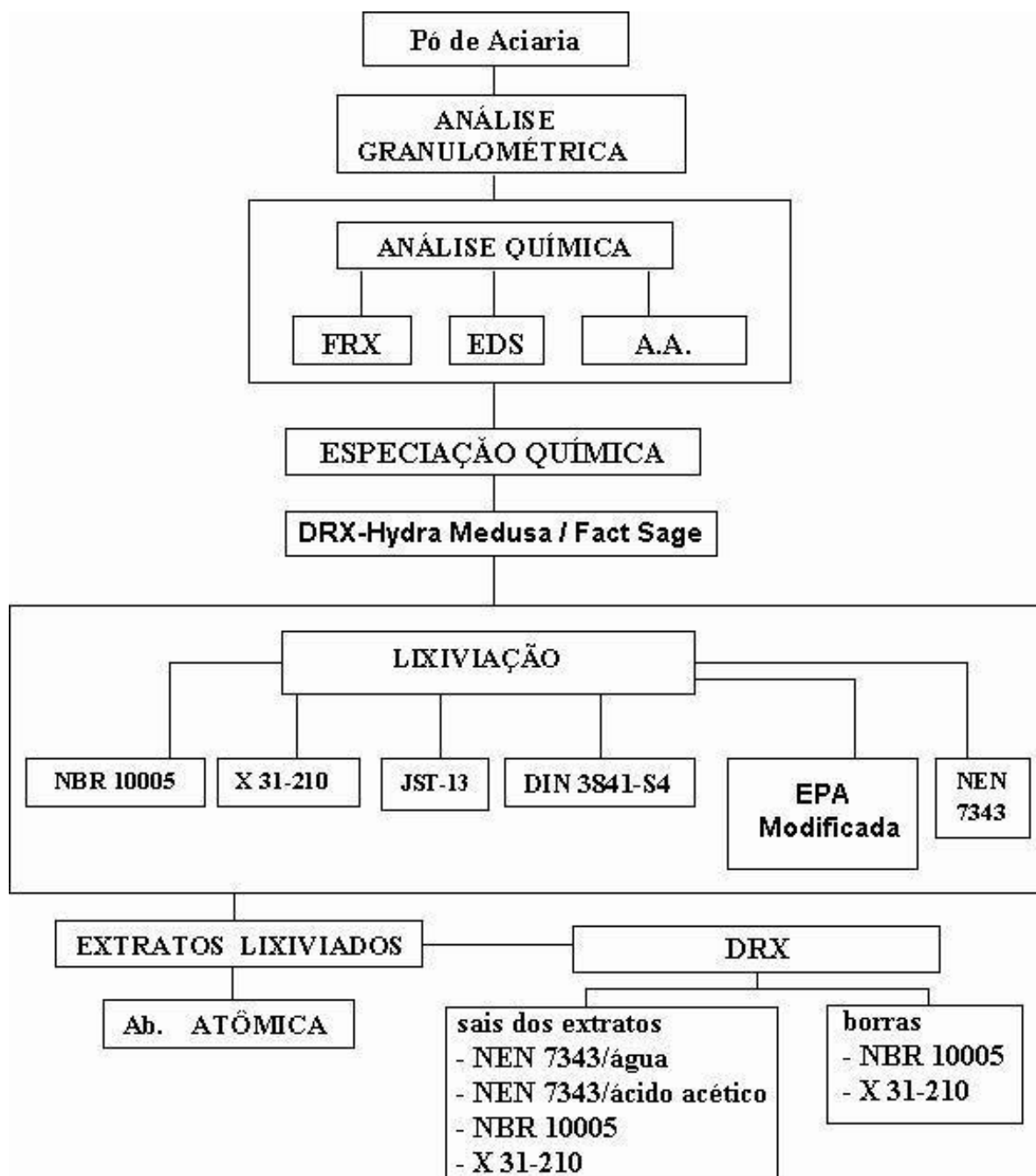


Figura 3 - Fluxograma ilustrativo do procedimento experimental.

4.1 TESTES DE CARACTERIZAÇÃO DO PAE.

Para caracterizar o PAE foram realizados testes físicos, testes químicos e físicoquímicos

4.1.1 Testes Físicos

Foi realizada uma classificação granulométrica com a análise da distribuição por tamanho de partícula. Para isto o PAE foi diretamente analisado em um Granulômetro a Laser – CILAS 1180, intervalo 0,04-2500,00µm/classes, situado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), na Escola de Engenharia – UFRGS.

4.1.2 Testes Químicos e Físico-Químicos

Testes Químicos:

Foram realizados ensaios para análise elementar e mineralógica do PAE, análises das concentrações totais dos metais nos extratos dos lixiviados e análises quantitativas e qualitativas para a detecção de Cr^{6+} , conforme especificado a seguir:

a) Análise Elementar

- Espectroscopia de energia dispersiva;
- Fluorescência de raio X;
- Espectrofotometria de absorção atômica;
- Espectrofotometria UV-V;
- Análise Qualitativa para testes de Cr^{6+}

b) Análise Mineralógica

- Difração de raio X;

Análises Químicas por meio do Microscópio de Varredura Eletrônica-Espectroscópio de Dispersão de Energia, (Microsonda Eletrônica)

O PAE foi analisado por meio de um Microscópio de Varredura Eletrônica, modelo JSM.5800 acoplado a microsonda Voyager (EDS), modelo EDS-3.4.2 situado no Centro de Microscopia Eletrônica – UFRGS, na qual a concentração do metal pode ser verificada através da focalização das imagens na amostra.

Análises Químicas por meio de Fluorescência de Raio-X. (FRX)

O PAE foi quimicamente analisado por meio de FRX. O pó foi compactado e diretamente analisado por Espectrômetro de Fluorescência de raio X, modelo RIX-2000 RIGAKU, situado no Laboratório de FRX e DRX do Instituto de Geociências da UFRGS. Dados aproximados foram obtidos através da comparação com análises de padrões de materiais com composição química semelhante a do pó. Este procedimento serviu como uma estimativa para a caracterização deste material.

Análises Químicas do PAE e extratos dos lixiviados, por meio de Espectrofotometria de Absorção Atômica (A.A.)

Foram realizadas análises de Cd no PAE e análises dos demais metais nos extratos dos lixiviados conforme as normas Internacionais de lixiviação. Para todos os testes em coluna, assim como para os demais, por batelada, os extratos dos lixiviados foram enviados para o laboratório de análises químicas da Faculdade de Agronomia da UFRGS como rotina. As concentrações dos metais dos extratos dos lixiviados foram analisadas por meio de Absorção atômica, com o uso de chama ar/acetileno, suficiente para determinação de todos os metais estudados na tese. O modelo Analyst –100 **PERKIN** ELMER foi o equipamento usado em todos os testes. As amostras coletadas foram filtradas e conservadas com HNO₃ (pH<2).

Análises químicas Qualitativas de Cr⁶⁺ nos extratos ácidos e básicos (norma francesa) e análises quantitativas de CR⁶⁺ nos extratos básicos dos lixiviados, por meio de Espectrofotometria UV-V

Nos extratos dos lixiviados obtidos por meio das normas brasileira e francesa foi analisado qualitativamente o elemento Cromo hexavalente, por meio do Espectrofotômetro UV-V, modelo JASCO 007800 situado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Escola de Engenharia da UFRGS. Os testes obedeceram às

recomendações do “Standards Methods para exames de águas e águas Residuais”, para estabelecer o estado de oxidação do cromo nos respectivos extratos dos lixiviados.

Foram realizadas análises quantitativas para a detecção Cr^{6+} nos extratos básicos dos lixiviados obtidos por meio da norma NEN 7343 e NEN 7343/ CH_3COOH . Os testes foram realizados no Laboratório de análises químicas da Faculdade de Agronomia da UFRGS por meio de método colorimétrico.

Análises da Composição Mineralógica do PAE, por meio de Difração de Raio X, (DRX).

O pó foi diretamente analisado por meio de um Difrátômetro de Raio X SIEMENS, modelo D-5000, para o ângulo 2θ com varredura de 2 até 70 graus. A análise foi feita no Laboratório de FRX e DRX situado no Instituto de Geociências da UFRGS.

Testes Físico-Químicos:

Medidas de pH – Foram realizadas análises de pH nos extratos ácidos e básicos dos lixiviados no LACOR da Escola de Engenharia da UFRGS. O aparelho empregado durante as medições foi o pH metro modelo V 620/57, marca Analion PM 608, com eletrodo combinado de Ag/AgCl.

Medidas de condutividade – Foram realizadas análises da condutividade nos extratos ácidos e básicos dos lixiviados no LACOR da Escola de Engenharia da UFRGS. O condutivímetro da marca Analion C- 701 (ED) foi o empregado durante as medições.

Medidas de potencial redox (E) – Foram realizadas análises do potencial redox nos extratos ácidos e básicos dos lixiviados no LACOR da UFRGS. O potenciômetro de modelo ROX 673/S8 com eletrodo de referência combinado de Ag/AgCl, com anel de Pt foi o empregado durante as medições.

4.2 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.

Normas de Lixiviação

Os testes de lixiviação para a determinação da mobilidade do Pb, Cu, Mn, Cr, Cd e Zn, seguiram diferentes normas de lixiviação. As normas de lixiviação por batelada obedeceram aos modelos com reações químicas em situação de equilíbrio, na visão termodinâmica, com uso do agitador de Wagner; e modelos dinâmicos (reações químicas fora do equilíbrio termodinâmico) foram avaliadas com uso de tanques e coluna.

O agitador de Wagner, figura 4, é usado em todos os testes que seguem o mecanismo de lixiviação por batelada. Ele é composto por oito esperas para as garrafas que contém as misturas líquido/sólido para as lixiviações. Um sistema controlador de frequências determina as velocidades das lixiviações, por meio de um único botão no gabinete do equipo. O sistema giratório das garrafas é, portanto, comandado pela calibração de diferentes frequências de acordo com as exigências das normas de lixiviação.

O processo de lixiviação em coluna, figura 5, obedece a seguinte seqüência: o extrator ou lixiviante é succionado da bombona para a coluna, por meio de uma bomba peristáltica com fluxo pré determinado pelas respectivas normas de lixiviação. O líquido lixiviado é então coletado em frascos, conservado e encaminhado para a análise. É importante salientar que todo material empregado na montagem desse processo é de plástico e nylon, para evitar a contaminação das amostras do PAE por metais pesados.

A figura 6 representa a coluna que foi usada em todos os testes de lixiviação conforme indica a norma NEN 7343. O projeto da coluna foi estudado com o objetivo de trazer a praticidade aos ensaios, contemplando as medidas e as etapas ditadas pela norma NEN 7343.

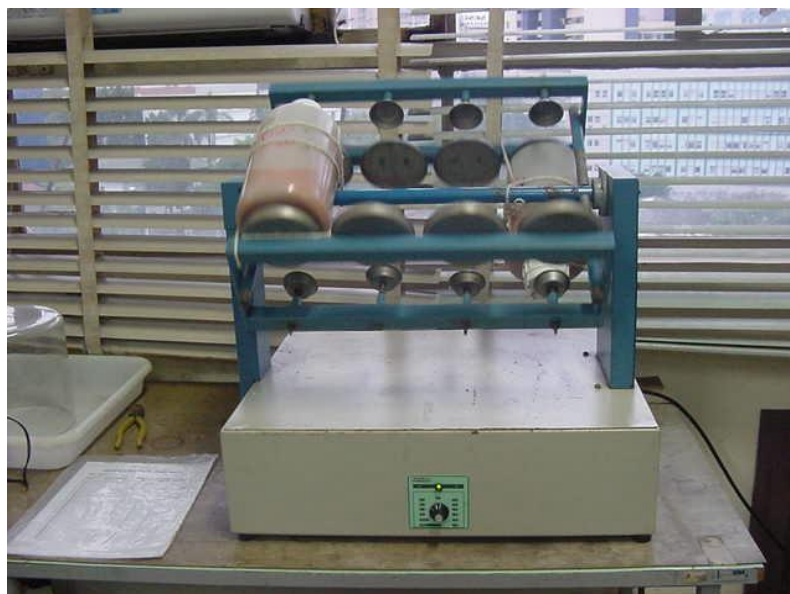


Figura 4 - Agitador de Wagner.



Figura 5 - Processo de lixiviação com coluna.

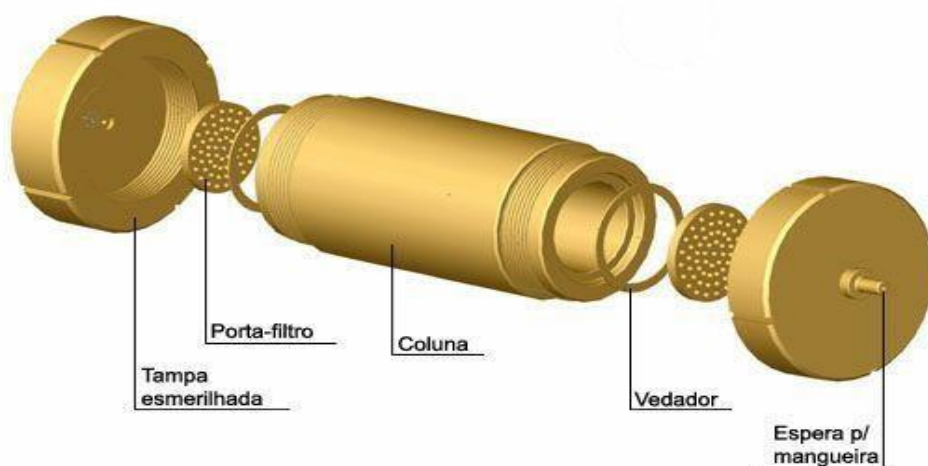


Figura 6 - Coluna projetada para a norma NEN 7343.

O PAE foi submetido à norma brasileira e às diferentes normas internacionais de lixiviação, descritas na seguinte ordem:

- NBR 10005;
- X31-210;
- JST-13;
- DIN38414-S4;
- EPA Modificada;

Além desses, testes em coluna foram feitos:

- NEN 7343/ÁCIDO NÍTRICO (510g);
- NEN 7343/ÁGUA (500 e 100g);

□ NEN 7343/ÁCIDO ACÉTICO (100g).

NBR 10005: (Norma Brasileira para Lixiviação de Resíduos Sólidos). Esta norma obedece à razão líquido/sólido de 1,6L/0,1kg. O extrator empregado na lixiviação é a água deionizada que, em contato com o PAE, não pode ultrapassar valores de pH $5,0 \pm 0,2$. Valores de pH superiores ao definido exigem uma solução 0,5N de ácido acético que é adicionada até uma quantidade máxima de 4mL por 1g de resíduo sólido. O tempo de lixiviação é de 24 horas. Se neste intervalo de tempo, os valores de pH não estiverem fixos em torno de 5, isso acarretaria mais 4 horas de lixiviação e se não forem esgotadas as quantidades de ácido determinada pela norma, são adicionadas mais algumas porções do ácido acético a fim de corrigir o pH do meio.

X 31-210: A Norma Francesa obedece à razão líquido/sólido de 10L/ kg. O lixivante empregado é a água deionizada, cuja condutividade deve apresentar valores inferiores a 0,2 mS/cm. O tempo de lixiviação é de 24 horas, porém sucessivas lixiviações são repetidas com a diferença de tempo de no mínimo 8 horas após a última lixiviação. As lixiviações sucessivas devem acontecer depois de 16 horas. Neste trabalho foram feitas 2 lixiviações sucessivas em um total de 56 horas.

JST-13: A Norma Japonesa obedece à razão líquido/sólido de 10L/kg. O lixivante empregado é a água deionizada. O tempo de lixiviação é de 16 horas.

DIN 38414-S4: A Norma Alemã obedece à razão líquido/sólido de 10L/kg. O lixivante empregado é a água deionizada. O tempo de lixiviação é de 24 horas.

EPA Modificada: Neste trabalho foi utilizado um teste de lixiviação baseados nas normas EPA tox e TCLP. Estes testes de toxicidade aplicados nos Estados Unidos sofreram na presente pesquisa, uma combinação nos dados durante os testes de lixiviação. Adotou-se este procedimento experimental, pelo fato da norma NBR 10005 apresentar o processo analítico semelhante ao da norma americana. A razão líquido/sólido de 20L/kg foi respeitada, sendo que a utilização de 60 mL de ácido acético (pH 2,88) complementou o volume final de 2L exigidos pelas normas. As medidas de pH dos meios mostraram valores alcalinos, que pela diluição do resíduo no lixivante, alcalinidade do PAE e a água deionizada, resistiram à queda de pH para a faixa ácida, com a adição de solução de ácido acético 2,88. Os valores de pH nos extratos dos

lixiviados ficou 12. A norma TCLP recomenda a utilização de ácido acético (pH=2,88), como lixiviante (2L). Para materiais muito alcalinos os valores de pH podem ficar entre 5 e 12.

NEN 7343: Norma Holandesa, que usa coluna para testes de lixiviação de resíduos sólidos. A coluna foi projetada conforme dados fornecidos pela norma: o sólido deveria preencher 20cm da coluna, que tem 5 cm de diâmetro. O conjunto deveria conter dois filtros, que para aumentar a praticidade foram projetados dentro da coluna, em suas extremidades, num só container. A razão líquido/sólido 10L/kg, é distribuída em 7 diferentes frações, de acordo com volumes em determinados tempos de lixiviação. O lixiviante empregado é o HNO₃, (pH 4), impulsionado por meio de uma bomba peristáltica, fluxo 12,5 ml/h, no sentido de baixo para cima, até atingir o resíduo contido dentro da coluna. Neste trabalho o tempo total de lixiviação empregado foi de 400 horas. A massa (510 g) foi a usada na pesquisa.

Os estudos de lixiviação do PAE realizados em coluna seguiram basicamente o processo descrito acima. Porém, as variações dos lixivantes, massa de PAE e tempo de lixiviação fizeram o diferencial. Assim 3 diferentes ensaios foram realizados:

Foram realizados testes diferenciados de lixiviação em coluna, para otimizar uma norma de lixiviação para o PAE.

NEN 7343/H₂O/500g - Foram colocadas 500 g nos 200 mm da coluna. Em ambas extremidades internas da coluna constam 2 porta-filtros e tampas fazendo parte de um mesmo módulo, por onde a mesma foi vedada.

A coluna foi conectada à bomba peristáltica, que manteve um fluxo médio de 32 ml/h de lixivantes, devida a compactação do PAE na coluna.

O sentido do fluxo foi de baixo para cima. As extrações obedeceram 7 frações, associadas à 7 coletas, segundo 7 volumes pré-determinados, num total de 10L.

Volumes / Fração (L): 0,1, 0,1, 0,3, 0,5, 1, 3 e 5.

NEN 7343/H₂O/100g – Os testes seguiram os mesmos procedimentos descritos acima, porém foram pesadas 100g de amostras de PAE para possível comparação com a norma francesa.

NEN7343/ÁCIDO ACÉTICO/100g – Os testes seguiram os mesmos procedimentos adotados acima, porém foram pesadas 100 g de PAE e o lixiviante usado para possível comparação com a norma brasileira foi o ácido acético.

Com base nas concentrações totais dos metais nos extratos dos lixiviados, nas respectivas frações, e na massa pesada da amostra de PAE foram calculadas as mobilidades dos metais conforme recomenda a norma NEN 7343. Este mesmo parâmetro foi calculado também para os ensaios em batelada.

Os procedimentos em coluna e batelada obedeceram à relação que segue:

$$\text{Mobilidade} = C_i \times F / C_T \times 0,001 \times 100$$

Onde:

C_i = concentração total do metal no extrato do lixiviado ou na fração V_i (mg/L).

C_T = Concentração total do metal no PAE (mg/ kg).

F = Fração líquido/sólido (L/g) nos ensaios em batelada ou volume da fração i considerada (V_i) dividido pela massa total de PAE (g).

Para os cálculos da mobilidade total dos metais nos extratos dos lixiviados, para os testes em coluna foi necessário usar a Massa Ponderal (MP*) com relação aos 10 litros de lixiviante e concentrações dos metais nos extratos dos lixiviados, por volume de fração.

As 7 etapas exigidas pela norma NEN 7343, para a coleta de extratos dos lixiviados, por volume de fração são: 0,1, 0,1, 0,3, 0,5, 1, 3 e 5 litros em um volume total de 10L de lixiviantes empregados nos testes.

Os procedimentos matemáticos empregados nos cálculos das médias ponderais seguiram as relações abaixo:

$$C_1.V_1/10L + C_2.V_2/10L + C_3.V_3/10L + C_4.V_4/10L + \dots + C_7.V_7/10L$$

Cálculos da média e desvio padrão foram realizados para os testes segundo a norma brasileira NBR10005, para o Zn, e seguiram os procedimentos ditados por Harris (2001).

Média aritmética: $X = \sum x_i / n$; a soma dos valores medidos (x_i) dividido pelo número de medidas (n).

$$\text{Desvio padrão: } S = \sqrt{\sum (x_i - X)^2 / n - 1}$$

Outras análises foram realizadas com o objetivo de buscar o fechamento para as discussões e tratamento de dados nesse estudo do comportamento de lixiviação do PAE. Foram, portanto, realizados testes de DRX dos extratos dos lixiviados e borras obtidos através das normas Brasileira, Francesa e a Holandesa. Nestes casos os lixiviados foram submetidos à evaporação em chapa elétrica à temperatura inferior a 100°C e secos em uma estufa à temperatura de 50°C. Os sais obtidos dos extratos dos lixiviados foram encaminhados para análises por meio de DRX. As borras foram secas à temperatura ambiente e, então encaminhadas para análises por meio de DRX.

O programa termodinâmico computacional Hydra-Medusa, Puidomenech(1993) foi usado para identificar os compostos formados nos extratos dos lixiviados e possibilitar a comparação com os compostos obtidos nos testes de DRX. O estudo das reações químicas correspondentes a esses compostos formados são resultantes dos dados das concentrações dos metais obtidos nos testes de lixiviação contra os valores de pH dos meios, de forma monoelementar, para todos os ensaios de lixiviação.

Para a demonstração dos compostos do cromo nos extratos básicos e ácidos dos lixiviados, na faixa de pH, de 0-14 e valores de E medidos em laboratório, montou-se um diagrama de pH/E, que foi calculado com o programa de equilíbrio termodinâmico

FACTSAGE, da Universidade de McGill, Canadá, disponibilizado online na página <http://WWW.crct.polymtl.ca/fact/index.php>. A troca do

software do Hydra-Medusa para o FACTSAGE oportunizou, às vistas dos pesquisadores, Heck (2005) ¹, a melhor resolução dos resultados, com uso desses parâmetros.

¹ – Professor Doutor Nestor Cezar Heck, Laboratório de Termodinâmica Computacional para Metalurgia – Centro de Tecnologia - UFRGS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados resultados de caracterização e lixiviação de amostras de PAE.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PAE

Os resultados das distribuições por tamanho de partícula mostraram os diâmetros apresentados na tabela 5.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica do PAE.

Distribuição por tamanho de partícula	Diâmetro
10 %	<0,16 μm
50 %	<1,00 μm
90 %	<6,82 μm
Média	<2,58 μm

O diâmetro médio das partículas ficou em torno de 2,58 μm , valor pertinente ao limite máximo dos intervalos granulométricos encontrados por Brehm (2004). A mesma autora analisou 8 amostras de PAE e mostrou valores médios de tamanho de partículas inferiores a 2,58 μm para 7 amostras estando uma delas numa faixa granulométrica superior, medindo 36,11 μm .

Os resultados das concentrações dos elementos e composição mineralógicas do PAE, obtidas através das análises químicas, são mostradas nas tabelas 6 e 7.

A tabela 6 apresenta a média dos resultados das análises químicas das concentrações dos metais realizadas por meio de FRX, MEV-EDS e AA. Os resultados foram transformados para mg/kg, por tratar-se de amostra sólida. O elemento Cd ($300\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) foi analisado por meio de

AA, por apresentar sua concentração abaixo do limite de detecção para as técnicas FRX e MEV-EDS.

Tabela 6 - Média das concentrações dos metais no PAE, (FRX, EDS e A A.).

Metais	Total (mg.kg ⁻¹)	Total (mg.kg ⁻¹), resultados de Brehm(2004)
Cu	1839	1900
Zn	197400	133000
Pb	10000	12600
Cr	13800	13900
Cd	300	300
Mn	22500	20400
Fe	420000	420000
Ca	43000	47500
K	13000	13200
Cl	20000	20000
Na	8300	8400

Os resultados das médias das concentrações dos elementos analisados no PAE estão de acordo com as misturas de PAE analisadas por Brehm (2004), conforme pode ser vista também na tabela 6.

Estes resultados também estão de acordo com os valores apresentados por diferentes autores, (tabela 2, pág. 8 e tabela 3, pág. 9).

A composição mineralógica do PAE é mostrada na tabela 7 e figura 7.

Tabela 7 - Composição Mineralógica do PAE, (DRX).

Fe ₃ O ₄ – magnetita syn+ cromita, syn-FeCr ₂ O ₄

ZnO – zincita
C – grafita
MnO ₂ – pirolusita
Fe ₂ O ₃ – hematita syn
CaSO ₃ .1.5H ₂ O-sulfito de cálcio hidratado
FeSO ₄ .7H ₂ O-melanterita syn
Fe(Al,Cr) ₂ O ₄ -Cromato de Alumínio syn
KCl-silvita
NaCl-alita

As análises da composição mineralógica do PAE mostram os seguintes compostos: Pirolusita, Magnetita syn, Grafita, Hematita syn, Cromato de Alumínio syn, zincita, melanterita, sulfito de cálcio hidratado, silvita e alita. Estes resultados estão de acordo com Brehm (2004). A franklinita, que não aparece nas análises por meio de DRX, foi encontrada por Gonçalves citada em Brehm (2004) em testes realizados por meio da técnica de Mössbauer. A autora detectou a franklinita utilizando a Espectroscopia Mössbauer, que é um método quantitativo com o uso do espectrômetro convencional de aceleração constante. Os elementos presentes em todos estes compostos foram também detectados por meio das análises realizadas em FRX e MEV-EDS vistos na tabela 6.

A figura 7 (a e b) mostra os espectros de DRX com a composição mineralógica do PAE. As amostras de PAE foram analisadas em três etapas distintas com a finalidade de melhorar a acuracidade dos resultados.

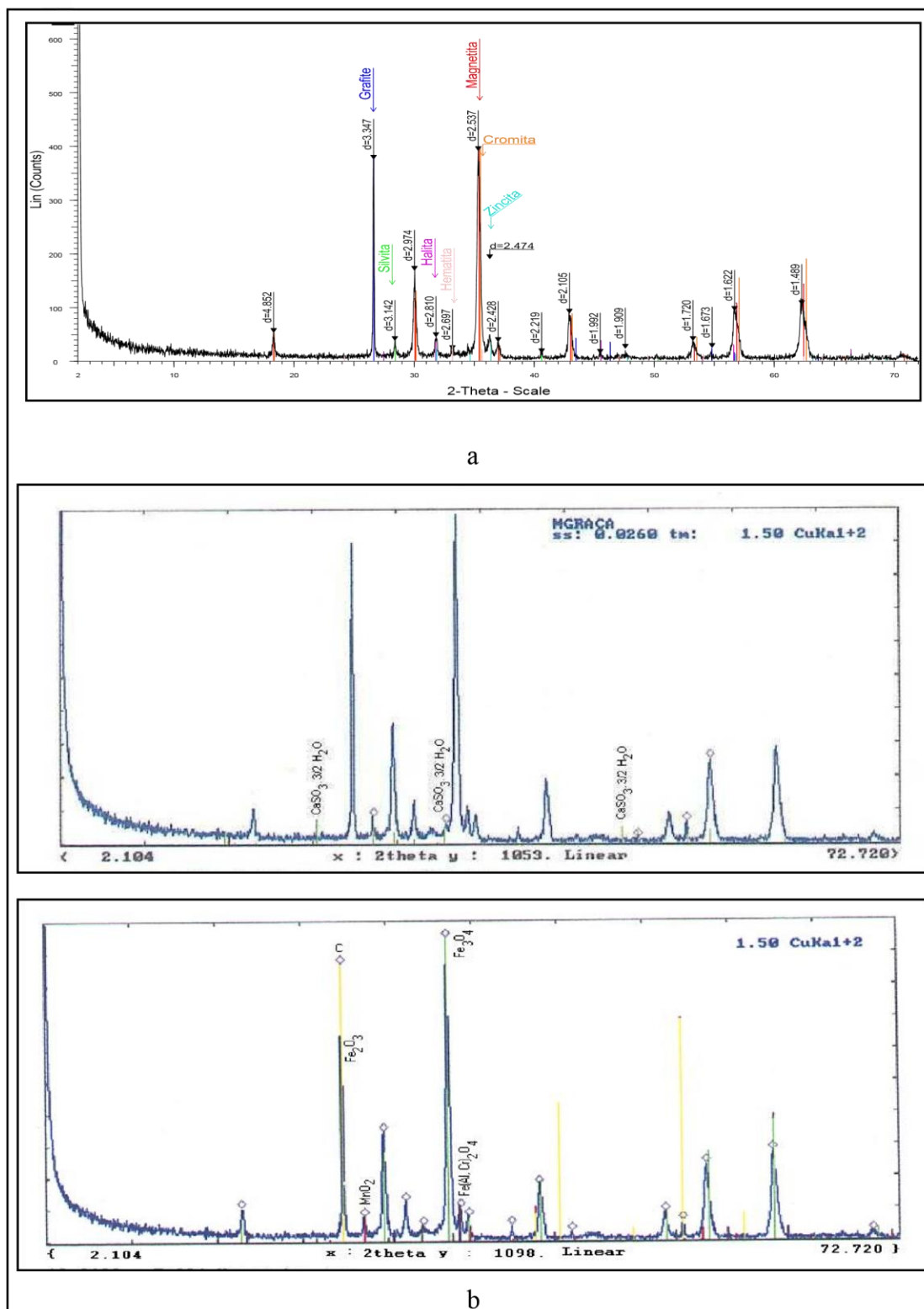


Figura 7 - (a e b) - Análises da composição mineralógica do PAE, (DRX).

Obs: Os valores na ordenada dos gráficos da figura 12 (counters) variam de 0- 600.

Os resultados das concentrações totais dos metais no PAE foram utilizadas como referências para os cálculos de percentual de suas mobilidades. Os testes foram realizados em média 3 vias com um erro menor do que 5 %.

Os cálculos do desvio padrão foram verificados somente no caso do Zn, para norma brasileira, devido aos altos valores de concentração encontrados nos extratos dos lixiviados. A técnica de A.A. empregada na detecção das concentrações dos metais, exigiu esse procedimento, pois a técnica, absorção atômica, para altas concentrações de metais, necessita da diluição dos extratos dos lixiviados, o que diminui a precisão das análises. Pode-se mostrar, portanto a média das concentrações do Zn e desvio padrão: $2800,3 \pm 0,8$.

5.2 LIXIVIAÇÃO DO PAE

Neste capítulo serão apresentados dados gerais de concentração de metais nos lixiviados de diferentes normas de lixiviação. Além disso uma comparação entre os parâmetros de lixiviação será discutida. Os próximos capítulos irão discutir o comportamento de cada metal individualmente.

A tabela 8 apresenta as análises químicas das concentrações dos metais nos extratos dos lixiviados, segundo norma brasileira e as diferentes normas internacionais de lixiviação. Esses resultados correspondem às médias aritméticas das concentrações dos metais referentes às lixiviações de acordo com as normas NBR 10005, AFNOR X - X31 - 210, JST-13, DIN 38414S4, e EPA 1310/1311 de acordo com valores de pH do meio.

Os valores de pH medidos durante os ensaios indicam a alcalinidade do PAE devido a presença de óxido de cálcio e sulfato de cálcio (figura 7). O tempo de lixiviação e a condutividade iônica nos extratos dos lixiviados serão parâmetros discutidos neste capítulo.

Tabela 8 - Comparação entre a concentração dos metais segundo normas internacionais de lixiviação (mg.kg^{-1}), valores de pH, condutividade (mS/cm) e tempo (h) de lixiviação.

Países	Brasil	Holanda	França	Japão	Alemanha	EUA
Normas	NBR 10005	NEN 7343*	X 31-210	JST – 13	DIN 38414 S4	EPA (modificada)
Duração do ensaio	24 h	400 h	56 h	16 h	24 h	24 h
pH	5 ±0,8	12,0	12,9/11,8/11,4	> 12,5	> 12,5	12,0
Condutividade (λ)(mS.cm ⁻¹)	7,9	NA	8,4/1,0/0,7	9,0	9,0	5,2
Cu	3,6	0,015	0,03/ND	0,02	0,02	0,02
Zn	2800	0,45	0,51/0,07/0,06	0,8	0,21	0,71
Pb	41	14,9	8,6/0,27/ND	29	14	2,4
Cr	0,12	2,3	4,9/2,2/1,4	5,1	5,1	1,4
Cd	9,6	<0,01	<0,01	NA	NA	NA
Mn	34	0,025	0,03/0,04/ND	0,01	0,01	0,01
Fe	5,0	N/a	0,06/ND	0,1	0,08	0,03

N/a = Não analisado

NEN7343* = Média Ponderal

ND = Não Detectável

Nos resultados das lixiviações realizados de acordo com a NBR 10005 observa-se a ordem decrescente das concentrações dos metais no lixiviado: $Zn > Pb > Mn > Cd > Cu > Cr$.

Por outro lado, é possível mostrar, por meio dos difratogramas estudados, que parte dos metais presentes no PAE, não solubilizaram completamente em solução aquosa de ácido acético.

O procedimento ditado pela norma NBR10005 indica a filtração com filtro de milipore 0,45 μm , como o meio de reter sais insolúveis formados nesses extratos ácidos.

A presença de íons em solução podem ser verificados por meio das medidas da condutividade mostradas na tabela 8.

Após a lixiviação e filtração, a borra foi separada e seca ao ar livre, para análise química.

A figura 8 mostra as espécies químicas encontradas nas borras lavadas pelas soluções de ácido acético, obtidas por meio de análises realizadas em difratômetros de raios X.

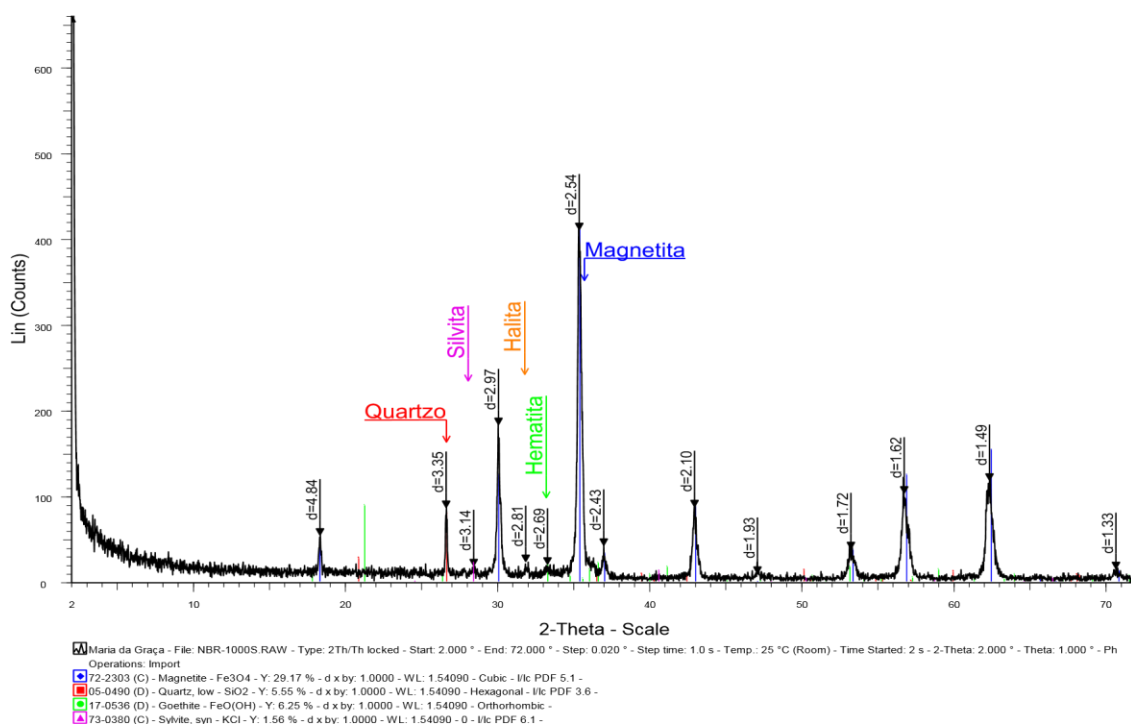


Figura 8 - Representa os compostos retidos nas borras dos lixiviados ácidos (NBR 10005).

A figura 8 mostra a presença dos metais Si e Fe nas borras. Porém a ausência do Zn e Mn nas borras indicam as suas presenças nos extratos ácidos dos lixiviados, confirmadas pela tabela 8. Os metais Cu, Pb, Cd sofreram lixiviação segundo a NBR 10005 conforme mostra a tabela 8, porém por meio DRX (figura 7, pág. 56), esses compostos ficam abaixo do limite de detecção da técnica e não aparecem. O Cr foi quem mobilizou menos em pH 5 \pm 0,8.

A fração das concentrações dos metais que não lixiviou ficou na borra e/ou ficou retido como sólido nos filtros de milipore. O fechamento quantitativo dos metais nesses meios torna-se impossível, porque as concentrações dos metais estudados ficam abaixo do limite de detecção da técnica de DRX, assim como há falta de procedimentos analíticos adequados para os metais que ficam retidos nos filtros de milipore. Entretanto, as figuras obtidas com base nos dados das concentrações dos metais e valores de pH dos meios, realizados no software Hydra-Medusa, Puigdomenech (1993), confirmaram os resultados mostrados pela absorção atômica e DRX nas figuras: 8 a 20, que serão apresentadas nos próximos capítulos.

A norma Japonesa recomenda 16 horas de lixiviação, a norma Alemã e a Norte Americana (modificada), 24 horas. Para as concentrações do Cu e do Mn, os resultados das concentrações dos metais (tabela 8, pág. 58) não apresentaram diferenças nos extratos dos lixiviados. Isso permite dizer que o tempo menor de lixiviação para a norma Japonesa em relação as demais não foi determinante, assim como não indicou mudanças bruscas nos resultados. Os elementos Pb, Zn, Cr e Fe, mostraram diferenças nas concentrações, mas isto não foi suficiente para alterar o comportamento da mobilidade destes elementos.

Para essas normas, o extrator empregado foi à água deionizada. Os valores predominantes de pH ficaram iguais e acima de 12, para as normas Francesa, Japonesa e Alemã, que mostraram baixas mobilidades para a maioria dos metais com exceção do Pb e Cr (ver tabela 8, pág. 58). Entretanto, a falta de concordância nos resultados das concentrações dos metais pode ser observada.

A razão L/S, que é maior para a norma Norte Americana, também não deixou clara a obtenção de resultados diferentes para as concentrações dos metais em relação às normas Francesa, Japonesa e Alemã.

As normas brasileira, francesa, japonesa, norte americana (modificada) e alemã, estudadas nesta pesquisa, seguem o mesmo mecanismo de lixiviação, onde o equilíbrio químico das reações dentro dos processos é alcançado. Pode-se perceber que estes testes de lixiviação por batelada, não são os melhores representantes do que realmente acontece com o meio ambiente. Quando o lixiviante, a água, entra em contato com o PAE o pH da solução aumenta significativamente devido à alcalinidade do resíduo. O fato dos íons estarem confinados nos frascos de lixiviação (agitador de Wagner), em um sistema não dinâmico, torna inevitável o alcance do equilíbrio, conduzindo o comportamento da mobilidade dos metais a valores não representativos sob estas condições.

A introdução do ácido, como extrator nas normas TCLP e NBR10005, superestimam o potencial de lixiviação do PAE. Os métodos EPA / modificada permitiram aos extratos do lixiviado valores de pH do meio iguais a 12, devido ao pH alcalino do PAE, (ver tabelas 1,2,3, páginas 8, 9). com a presença de óxidos, e tabela 8, pág. 58).

Os resultados das concentrações dos metais obtidos através das normas internacionais na pesquisa (tabela 8, pág.58), associados aos valores de pH dos respectivos meios, permitiram dividir em 3 grupos o comportamento de lixiviação dos metais. Estes grupos ficaram assim divididos: Grupo I- Norma Brasileira; Grupo II- Normas Européias, Asiática e Norte americana e Grupo III-Norma Holandesa.

Os testes realizados em batelada, por meio do Agitador de Wagner, demonstraram forte ligação com o pH do meio. A norma brasileira processada em pH ácido lixiviou todos os metais de forma mais agressiva, com exceção do Cr, em relação às demais normas, que formaram o grupo II. O grupo III, formado apenas pela norma holandesa, embora essa tenha sido processada em condições semelhantes de pH que as do grupo II, mostrou comportamento de lixiviação diferenciado com a troca de mecanismo de lixiviação, o que evidencia o seu descomprometimento com o pH.

Ficou evidente, portanto, o fator determinante do pH das soluções lixiviadas no comportamento de lixiviação dos elementos para os testes por batelada. Segundo Bulchholz (1995), os resultados de pH nos lixiviados são fatores determinantes nas concentrações dos elementos nas cinzas.

5.2.1 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO FERRO E DO CROMO

A norma brasileira recomenda a redução do pH do meio até $5 \pm 0,2$ com ácido acético, porém o PAE em contacto com a água torna o meio alcalino, devido à presença de óxidos de metais, tais como Na, K, Ca, e outros (ver tabelas 1, 2 e 3, 6 e figura 7, páginas 8, 9, 54 e 56), com a presença da silvita e halita). Neste trabalho encontrou-se dificuldade em manter os meios nesse ponto de pH; os valores médios atingiram 5,8 (valor alcançado, seguindo instruções da norma).

As figuras 9 e 10 mostram o comportamento de lixiviação do cromo e do ferro nas diferentes normas internacionais de lixiviação por batelada.

A análise do ferro serviu como referência para o comportamento dos demais elementos, principalmente para o cromo, pois estes metais solubilizam em momentos diferentes de pH, como mostram as figuras 9 e 10.

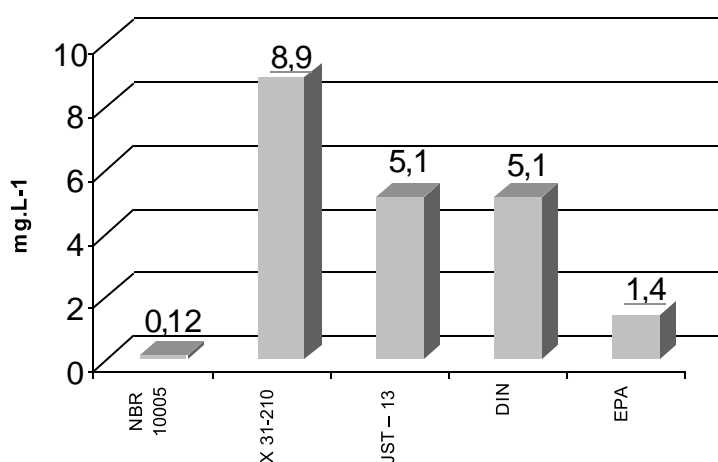


Figura 9 - Concentração do Cr total nos extratos dos lixiviados.

O PAE contém Fe e Cr como FeCr_2O_4 , cromita, (tabela 7, página 55, figura 7, pág. 56). Para valores de pH em torno de $5,0 \pm 0,8$, o mecanismo de reação, em solução aquosa de ácido acético 0,5N, faz com que o Fe^{+2} seja solubilizado e detectado nos extratos dos lixiviados. O Cr é solubilizado em menor quantidade que o Ferro nestas condições, (tabela 8, pág.58).

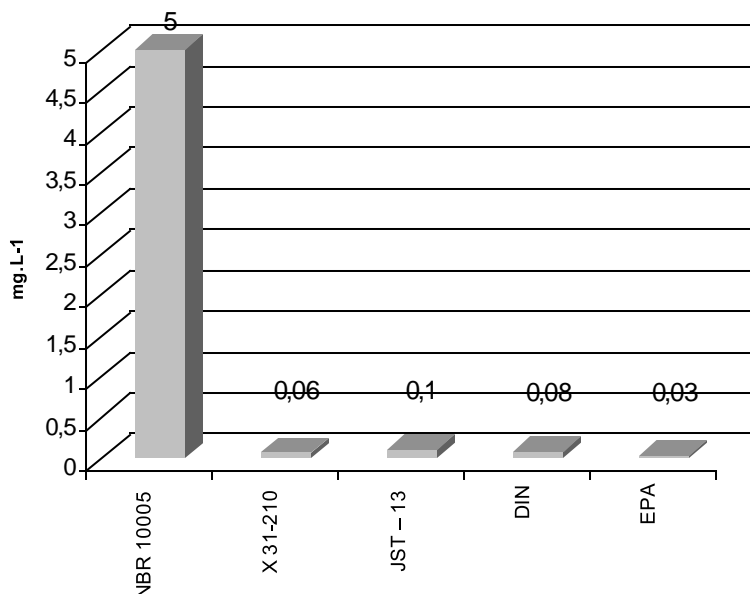
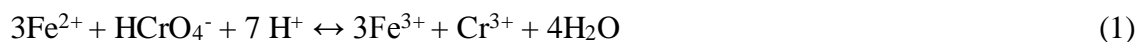


Figura 10 - Concentração do Fe total nos extratos dos lixiviados.

Para valores de pH alcalinos, (tabela 8, pág.58) o cromo pode ser oxidado a Cr⁶⁺, que é solúvel, como indica a reação (1) em estudos realizados por Aldrich (1985).

Segundo Aldrich (1985), a reação do ferro com o cromo pode acontecer da seguinte forma:



As análises dos lixiviados obtidos por meio de testes da NBR 10005 mostraram maiores quantidades de Ferro e pequenas quantidades de Cromo.

Por outro lado, Plane (1974) mostra a redução do cromo hexavalente favorecida em solução ácida e oxidada em meio básico, o que confirma os resultados obtidos no trabalho.

Os extratos dos lixiviados obtidos segundo NBR 10005 foram submetidos a análises qualitativas realizadas de acordo com Standard Methods (American Public Health Association, 1995), para exames de água e águas residuárias, e, então confirmados os testes negativos para o Cr⁺⁶ em meio ácido e, teste positivo para o Cr⁺⁶ em meio básico.

Os resultados obtidos por meio das normas Francesa, Japonesa e Alemã, mostraram valores de concentrações para o Cromo mais altos comparados às pequenas concentrações de ferro.

A presença do Cr no PAE não aparece na forma de cromita, (ver tabela 7, pág.55), figura 7, pág.56), por motivos analíticos, quando analisados por meio de DRX, já que a principal linha da cromita coincide com a principal linha da magnetita. As linhas secundárias da cromita levam a evidente presença no PAE. O composto Cromato de Alumínio $\text{syn, Fe(Al,Cr)}_2\text{O}_4$, (ver tabela 7, pág.55), é uma indicação da presença do cromo no PAE e nos extratos do lixiviado.

O Cr, considerado um oxianion, segundo Weimberg (1987), mostra lixiviabilidade máxima em pH neutro ou altos onde a lixiviabilidade de cátions metálicos é mínima comparado com outros metais em extratos ácidos, Sloot (1997). Segundo a tabela 8, pág. 58, nos testes que usam pHs alcalinos os resultados apresentam maiores concentrações de Cr. Segundo Sanchez et al.(1994), o Cr mostrou grande mobilidade em extratos básicos de cinzas de carvão.

Estudos realizados por meio do programa computacional Hydra-Medusa podem ilustrar esse comportamento de lixiviação.

As figuras abaixo mostram (figuras 11 e 12) a especiação química (Cr/Fe) resultante das reações do PAE e o lixiviante, ácido acético, nas condições da norma brasileira, NBR 10005.

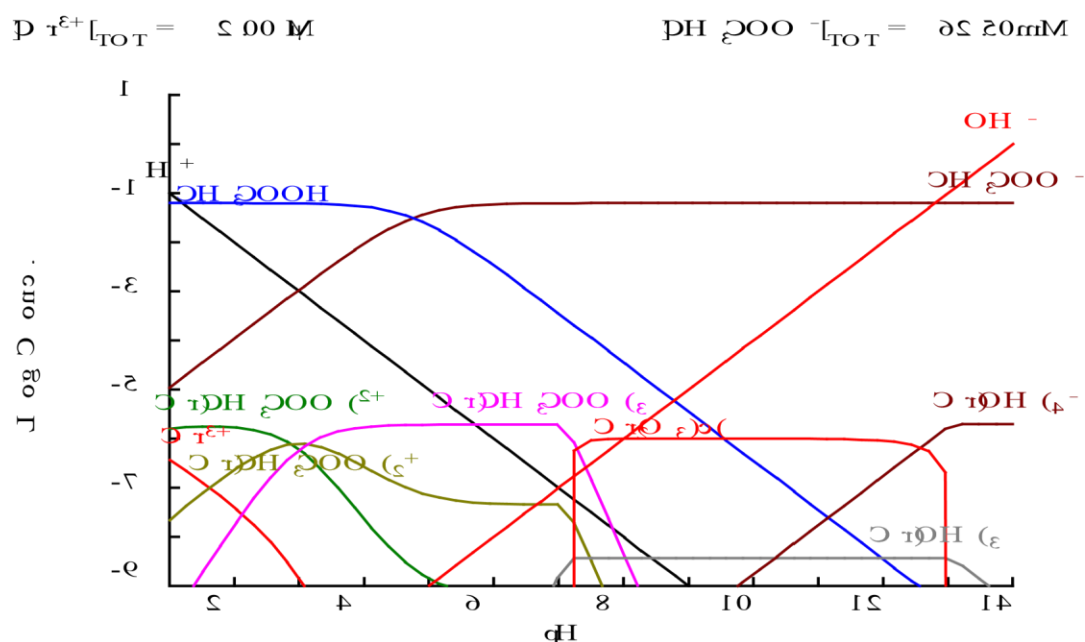
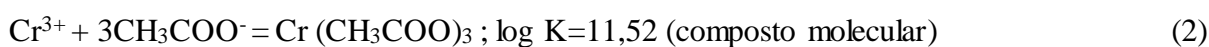


Figura 11 - Compostos do Cromo nos extratos ácidos dos lixiviados, (NBR 10005). Representação obtida com o software Hydra-Medusa.

A presença de um composto iônico de Cromo trivalente, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$ e um composto molecular, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, em pH 5,8, pode ser estudada na figura 11, onde as baixas concentrações e a ausência do íon Cr^{6+} confirmam as baixas concentrações de cromo nos extratos dos lixiviados correspondentes a norma NBR 10005, tabela 8, (pág. 58).

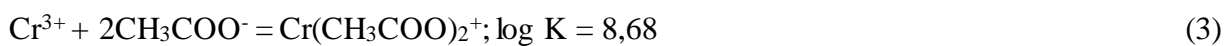
As constantes de equilíbrio de formação destes acetatos revelam a mínima chance deles acontecerem nos extratos ácidos dos lixiviados, como mostra a figura 11.

Segundo a figura 11 as constantes de equilíbrio de formação mostradas a seguir são correspondentes aos compostos formados:



O acetato de Cr^{3+} formado nos extratos dos lixiviados é um composto molecular de baixa concentração. Portanto, não contribui para o aumento das concentrações do cromo nos extratos dos lixiviados, e, assim, confirma as quantidades reduzidas de Cr nestas condições dos testes.

Por outro lado, o composto iônico formado nesse meio, $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+$, é o maior responsável pela presença do cromo nos extratos ácidos.



A figura 12 mostra o comportamento de lixiviação do ferro, segundo a NBR 10005.

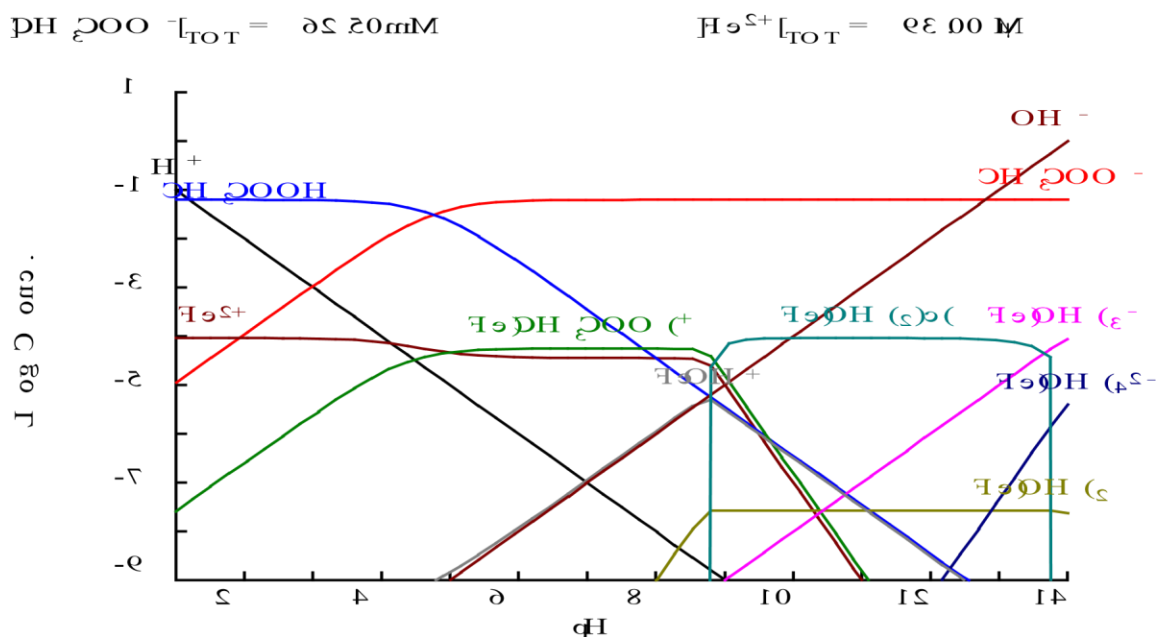
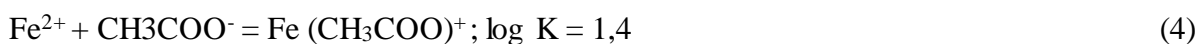


Figura 12 - Compostos de ferro formados nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR 10005). Representação obtida com o software Hydra-Medusa.

A presença do íon Fe^{2+} e do composto iônico, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^+$, nos extratos dos lixiviados, segundo a NBR 10005, permitem confirmar a lixiviabilidade do ferro em contrapartida à lixiviação do cromo no mesmo meio, (figuras 9 e 10, pág.62 e 63).

As constantes de equilíbrio de formação dessa espécie pode ser vista pelo software HydraMedusa:



Por meio desses estudos, realizados pelo programa Hydra – Medusa, podem ser mostradas as concentrações do Fe^{2+} , e composto iônico do Ferro, superiores às dos compostos do cromo (um iônico e um molecular), vistas nas figuras 11 e 12, o que confirma o comportamento de solubilização do ferro sobre a do cromo em extratos ácidos.

5.2.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO ZINCO NA LIXIVIAÇÃO

Conforme a tabela 8, (pág. 58) o Zn apresentou grande solubilização em relação aos outros metais, em moderados meios ácidos, com valores de pH em um intervalo de 5.0 a 6.0.

Segundo Heck (2000 b), a reação de dissolução da Zincita em meio ácido, é:



A lixiviabilidade do Zn é semelhante a do Pb, devido às suas propriedades comuns, anfotéricas. Entretanto, para valores mais altos de pH, sua lixiviabilidade não é pronunciada como a do Pb, (ver tabela 8, pág.58). De acordo com Heck (2000 b), a reação que pode ilustrar este comportamento é:



Como mostra a reação 6, o composto iônico ZnO_2^{2-} (aq.), assim como o Zn^{2+} apresenta –se dissolvido, em alguma proporção em meio aquoso. Ambos, por estarem no estado iônico, obedecem a esse comportamento. Porém, observa-se uma diminuição na concentração total do Zinco em meio alcalino, em relação aos dados obtidos em meio ácido. Pode-se fundamentar esse comportamento por meio das suas respectivas constantes de formação.

A presença da zincita na composição mineralógica do PAE (tabela 7, pág.55 e figura 7, pág.56), possibilitou a baixa dissolução nos extratos dos lixiviados básicos (pH12,5), por pertencer ao grupo dos óxidos básicos.

O programa computacional Hydra – Medusa pode explicar a dissolução da zincita em meio alcalino, quando mostra a presença de um composto molecular $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e os compostos iônicos $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ para essas condições de pH do meio e suas respectivas constantes de equilíbrio de formação. Com os dados de concentrações totais do Zn e valores de pH foi possível obter o diagrama.

A figura 13 mostra o diagrama da concentração total do Zn em função do pH.

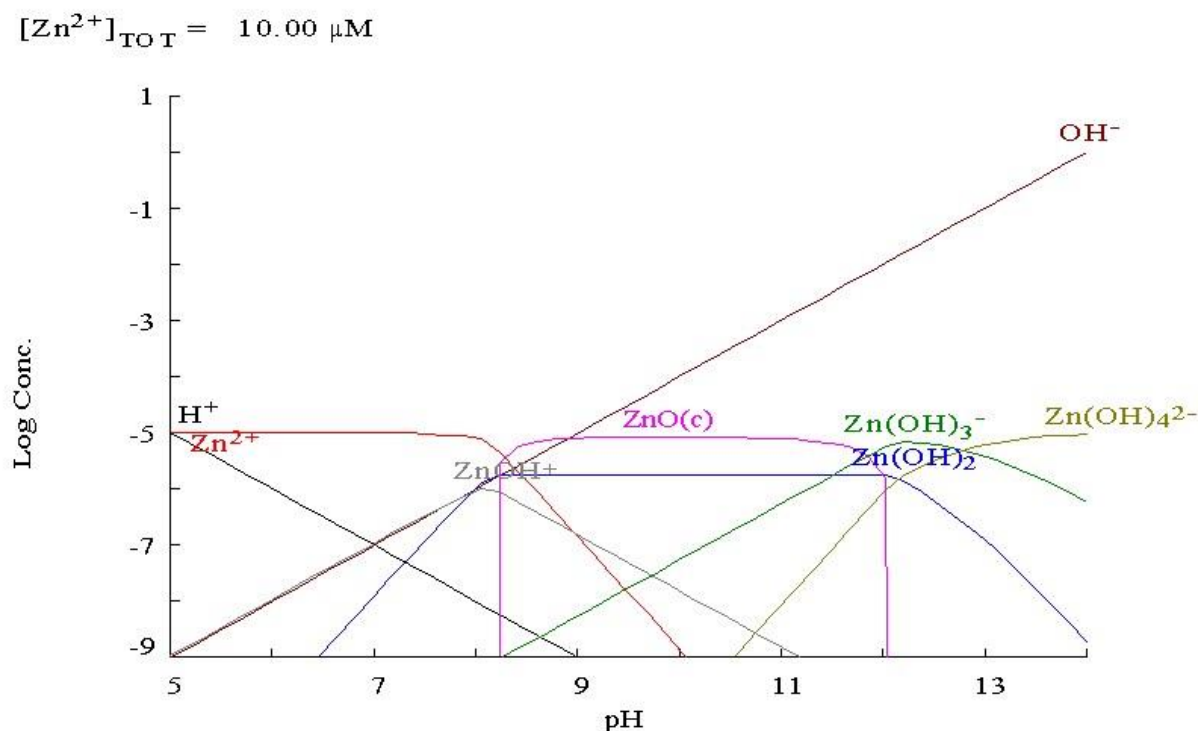
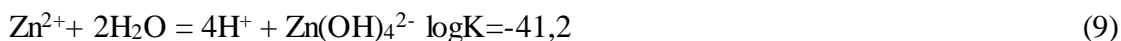
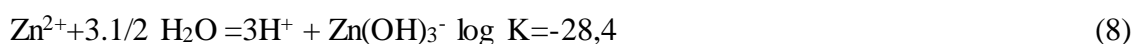
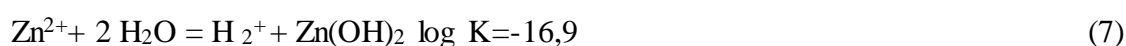


Figura 13 - Concentração dos compostos de zinco em função do pH alcalino. Representação obtida através do Software Hydra – Medusa.

Com a adição de H_2O ocorre a formação de compostos de natureza molecular e iônicos, segundo as reações abaixo:



Observa-se uma diminuição nas constantes de equilíbrio de formação de tais compostos com o aumento de pH, o que dificulta a espontaneidade das reações, na ordem de cima para baixo. O composto molecular precipita e os dois iônicos somam-se dissolvidos nos extratos dos lixiviados, porém em concentração pequena pela dificuldade de formação de tais compostos. Esse fato favorece o decréscimo na concentração do Zn^{2+} em meio alcalino, pH 12,5, (conforme

dados obtidos por meio das normas por batelada, francesa, alemã, japonesa e norte americana). Nos dados obtidos por meio da norma holandesa, com coluna observou-se comportamento semelhante.

Os resultados obtidos por López (1997), estudando escórias de chumbo, confirmam a diminuição na concentração do zinco com o aumento de pH do meio.

A figura 14 mostra os dados das concentrações do Zinco (NBR 10005), em função do pH medido, durante os testes de lixiviação.

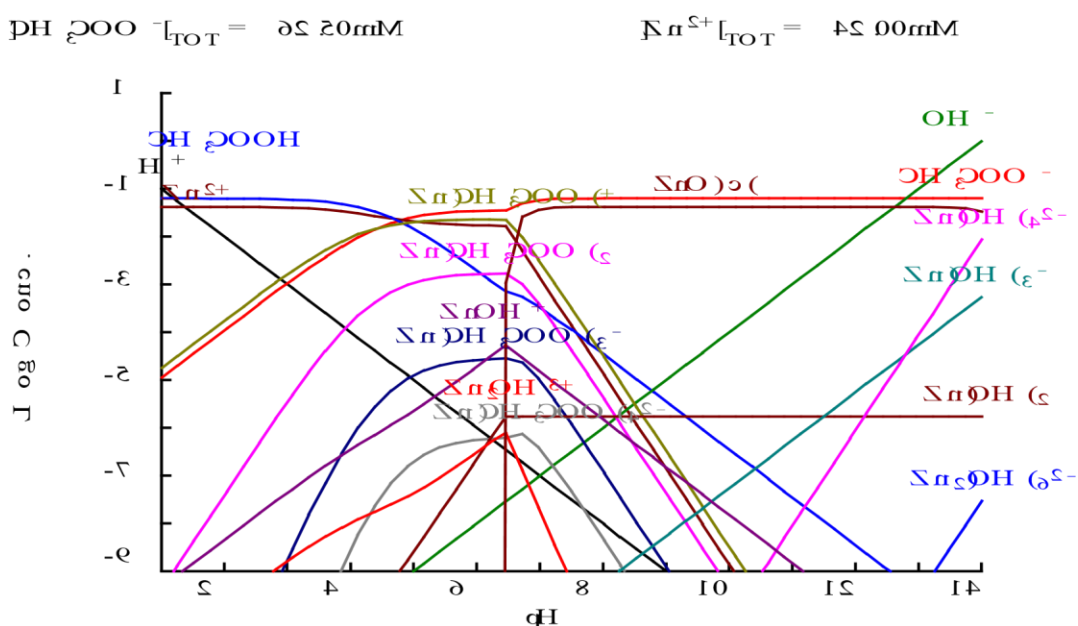
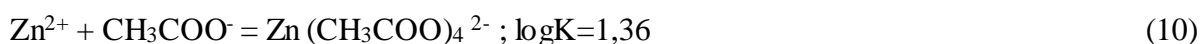


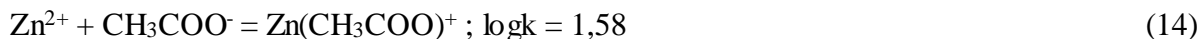
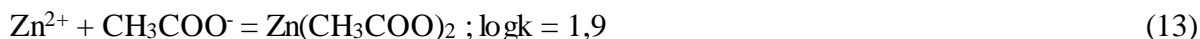
Figura 14 Compostos de Zn existentes nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR 10005).

Representação obtida através do software Hydra-Medusa.

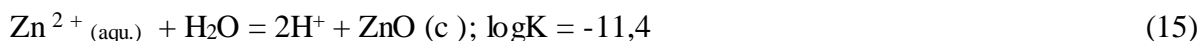
Os compostos iônicos resultantes das reações químicas existentes entre o PAE e soluções aquosas de ácido acético 0,0625 M, e a presença do íon Zn^{2+} conferem as altas concentrações de Zn nos extratos ácidos dos lixiviados.

Na figura 14, pode-se observar a presença dos seguintes compostos e suas constantes de equilíbrio de formação, (pH 5,8).





A presença da zincita, ZnO (c) que se encontra no PAE, por estar no estado sólido, (tabela 7, pág.55 e figura 14), não contribuiu com a concentração do Zinco nos extratos ácidos, a não ser com a inversão da reação, com a acidificação do meio e, assim permitindo a sua dissolução e liberação do Zinco nos meios ácidos. A reação de formação da Zincita, que segue, pode ilustrar esse comportamento:



A medida em que se acidifica o meio o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda a favor da dissolução da zincita, onde o log K é: 11,4. Estas condições justificam a presença de altas concentrações de Zn nos extratos ácidos dos lixiviados observados na tabela 8, pág. 58 e figura 14.

5.2.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO COBRE NA LIXIVIAÇÃO

Na tabela 8, pág. 58, para todos os resultados de lixiviação a presença do Cu pode ser observada. Por outro lado, as análises mineralógicas do PAE, por DRX, não indicaram a presença do Cu em algum composto. Isto ocorre provavelmente porque a concentração do Cu no PAE fica abaixo do limite de detecção da técnica empregada para a análise. O Cu, entretanto, foi identificado por meio de FRX, (ver tabela 6, pág. 54). De acordo com Heck (2000 b), o Pb e Cu podem estar presentes nos compostos como: $\text{PbFe}_{0,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_3$ (40-0374) e $\text{Ni}_{0,41}\text{Zn}_{0,60}\text{Cu}_{0,022}\text{Sn}_{0,01}\text{Fe}_2$ (44-1338), cujas linhas coincidem com as da franklinita (ZnFe_2O_4 , 22-1012), zincato (ZnO , 05-0664), ou ambas. Portanto, existe dificuldade de identificação por meio de difração de raio X.

O elemento cobre, considerado um óxido básico, é mais solúvel em meio favoravelmente ácido. Isto pode ser observado na tabela 8, onde o Cu mostrou maior solubilização na NBR 10005, do que em lixiviações com altos valores de pH.

Nos estudos a seguir a respeito da mobilidade do Cobre realizados com base no programa Termodinâmico, Hydra – Medusa pode – se mostrar esse comportamento.

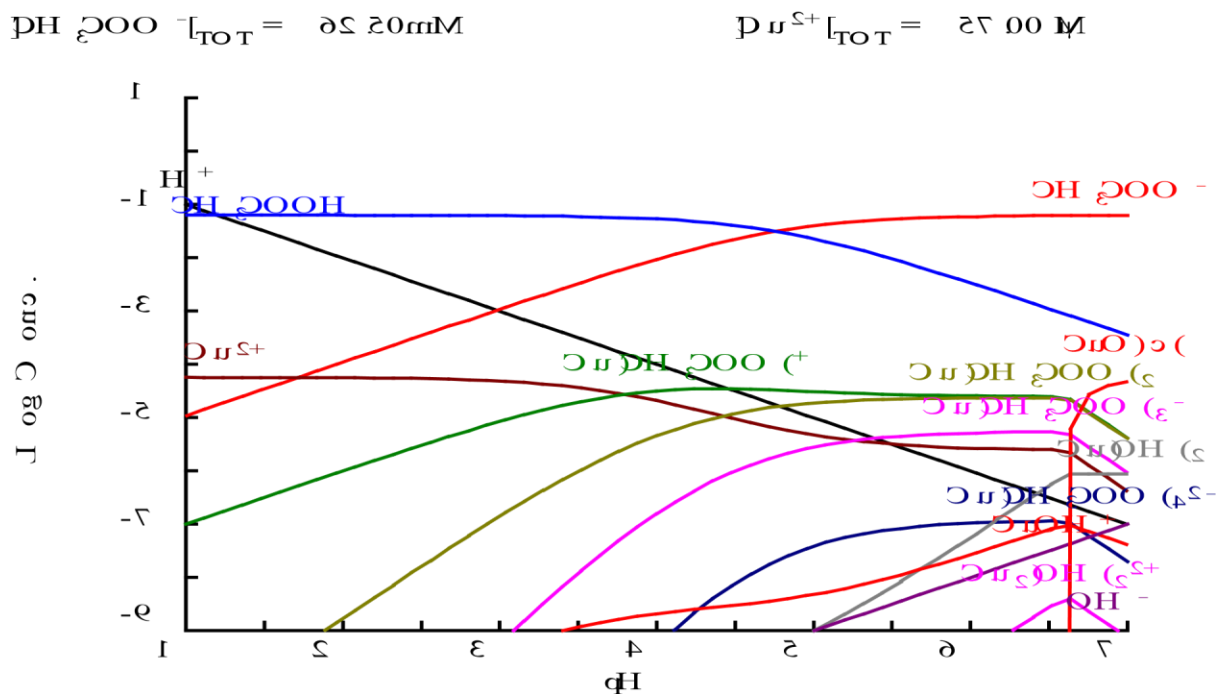


Figura 15 - Espécies químicas do Cu formadas em extratos ácidos de lixiviados (NBR 10005). Representação obtida através do software Hydra – Medusa.

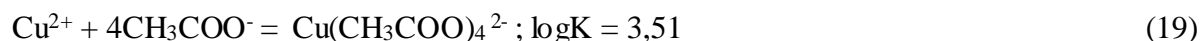
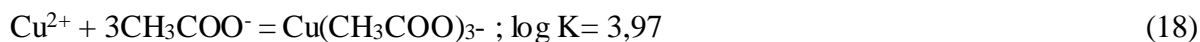
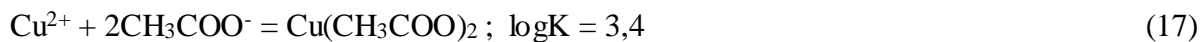
A presença do cobre, na forma de Cu^{2+} , de pH 1 até 7, quando começa a diminuir sua concentração, ilustra perfeitamente seu comportamento de lixiviação na norma NBR 10005 (pH 5,8), quando ele se faz presente ionizado disponível no meio.

Os demais compostos iônicos, presentes na figura 15, contribuem para a disponibilidade do Cu^{2+} no meio. Essa tendência pode ser indicada pelo mesmo programa, com a presença das constantes de formação desses sais ionizados. A figura 15 mostra os diferentes compostos.

A reação de formação do óxido de cobre (tenorita) é:



A medida que o meio é acidificado, o equilíbrio da reação é deslocado para esquerda ($\log K = 7,62$), a favor da dissolução do CuO (c) e, portanto a liberação do Cu^{2+} nos extratos dos lixiviados, (NBR 10005).



Esses sais de acetatos de cobre podem ser vistos como responsáveis pela quantidade de íons Cu^{2+} nesses meios (pH5,8). Suas constantes de equilíbrio de formação comprovam esse comportamento.



A medida em que o meio é acidificado, a reação inverte ($\log K = 8,0$) e ocorre a liberação do Cu^{2+} nos extratos dos lixiviados (NBR 10005). Esse comportamento contribuiu para o aumento da liberação do Cu^{2+} nos extratos ácidos ao contrário do que acontece com os extratos básicos.

A lixiviabilidade do Cu diminui com o aumento do pH, de acordo com os resultados das concentrações dos metais nos extratos dos lixiviados (tabela 8, pág. 58 e figura 16). Slot, 1997 confirmou esse comportamento de lixiviação do Cu.

A figura 16 mostra a tendência em diminuir a lixiviação do Cu com o aumento do pH. É possível ilustrar esse comportamento, quando o íon Cu desaparece a partir do pH 7, dificultando sua lixiviação para o meio. Os óxidos de Cu formados, mostram-se em baixas concentrações podendo contribuir em menor proporção para sua lixiviação em meio básico.

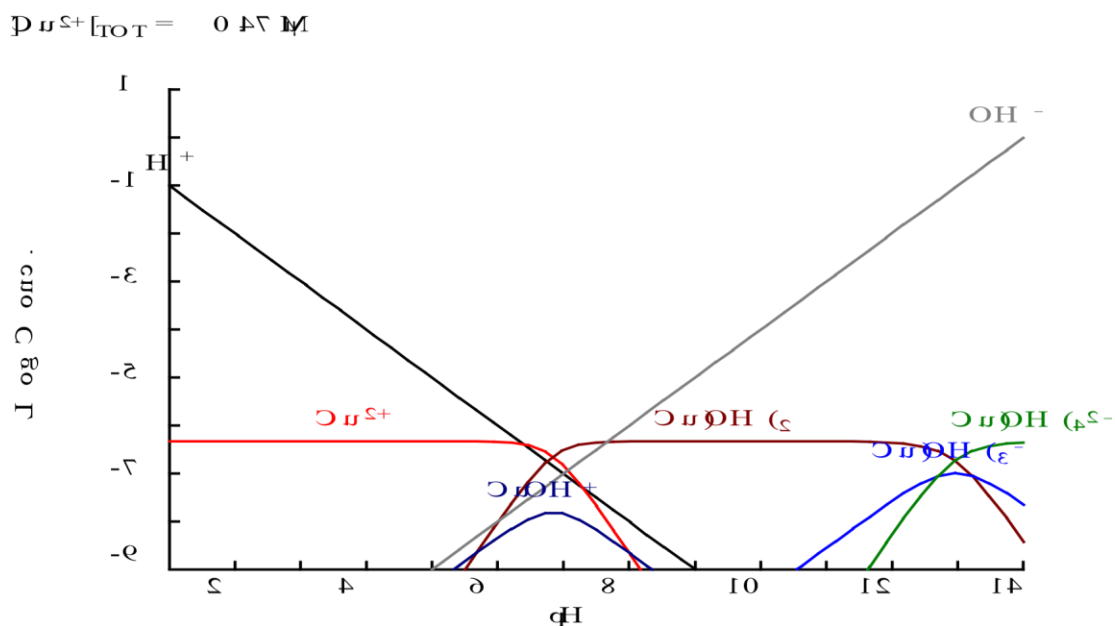
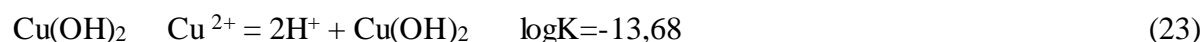
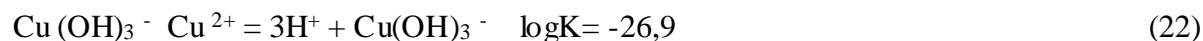
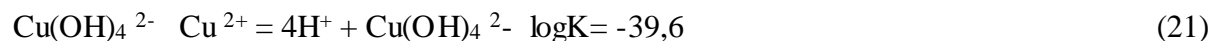


Figura 16 - Especificação química do Cu, nos extratos básicos dos lixiviados obtida através do software Hydra – Medusa.

A faixa alcalina de pH (figura 16) mostra as pequenas proporções dos compostos iônicos formados nos extratos básicos dos lixiviados e a ausência do íon Cu^{2+} o que é confirmado pelas baixas concentrações de Cu mostradas na tabela 8, (pág. 58).

Com a finalidade de confirmar esse comportamento, por meio do programa computacional hydra-medusa, pode-se mostrar as constantes de equilíbrio de formação correspondentes aos compostos nas condições dos testes e pH.

A figura 16 (pH maior ou igual a 12) mostra os seguintes compostos em função das concentrações dos metais nos extratos básicos dos lixiviados:



A constante de equilíbrio de formação do composto molecular $\text{Cu}(\text{OH})_2$ indica a maior probabilidade desse composto estar nos extratos dos lixiviados, em relação aos outros

compostos. Porém trata-se de um composto molecular que sobremaneira não estaria solúvel neste meio. A tabela 8 (pág., 58) pode confirmar este comportamento de lixiviação do Cu em meio básico, quando mostra valores baixos de concentrações para o Cu.

Os demais compostos iônicos apresentam, segundo suas constantes de equilíbrio de formação, menor probabilidade de formação nos extratos básicos dos lixiviados e, portanto, contribuem para as baixas concentrações do Cu nos meios.

5.2.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO CHUMBO NA LIXIVIAÇÃO

A tabela 8 (pág. 58) mostra o comportamento de lixiviação do Pb pouco uniforme. O caráter anfótero do chumbo pode ter permitido essas alternâncias nas medidas das concentrações com a mínima variação de pH.

Na lixiviação realizada de acordo com a NBR 10005, o Pb mostra solubilidade acima dos valores permitidos na legislação vigente (NBR 10004).

A figura 17 mostra o comportamento de lixiviação do Pb (NBR 10005).

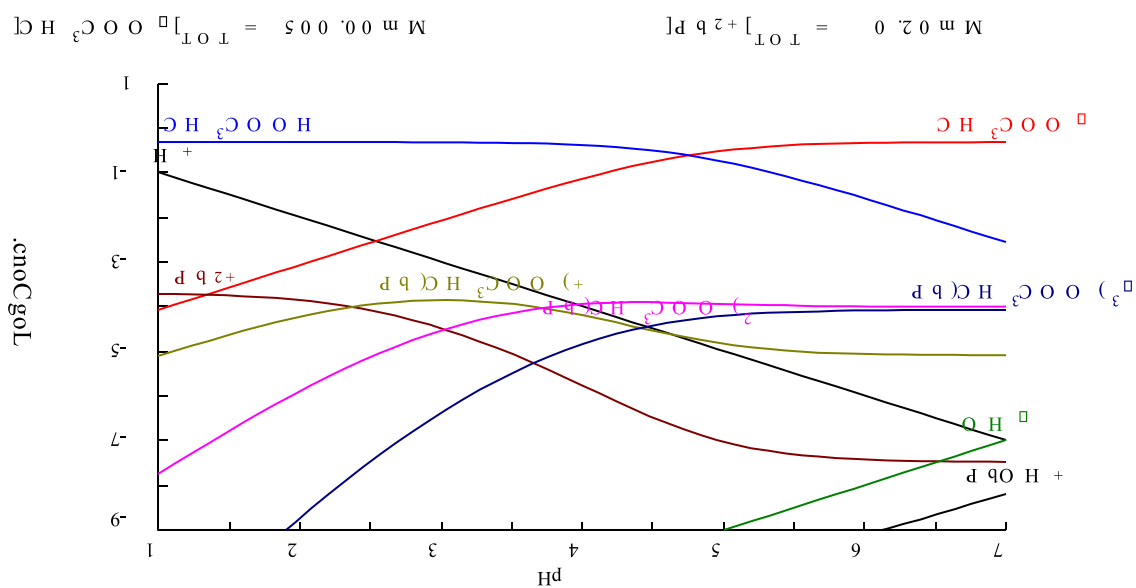


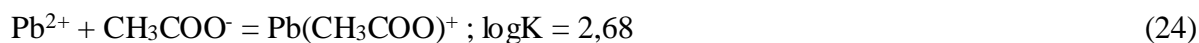
Figura 17 - Espécies de Pb existentes nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR10005). Representação obtida através do programa Hydra – Medusa.

A presença do íon Pb^{2+} na figura 17 ilustra seu comportamento de lixiviação nos extratos ácidos.

Os demais compostos iônicos, $Pb(CH_3COO)^+$, $Pb(CH_3COO)_3^-$, $PbOH^+$ de forma semelhante contribuem para a solubilização do Pb nos meios ácidos.

O composto molecular $Pb(CH_3COOH)_2$, por não estar dissociado no meio, não contribui para esse comportamento de lixiviação do Pb.

Na seguinte ordem, com base no programa termodinâmico, as reações correspondentes aos compostos formados ilustram esse comportamento.



constantes de equilíbrio de formação conferem a possibilidade da formação desses compostos iônicos, além do comportamento do $PbOH^+$, que com o aumento da acidez do meio, ($\log K = -7,71$) inverte a reação e torna-se responsável pela liberação do Pb^{2+} nos extratos dos lixiviados.

A figura 18 mostra a formação de compostos do Pb nos extratos básicos dos lixiviados, segundo valores de concentrações resultantes do contato do PAE e H_2O deionizada.

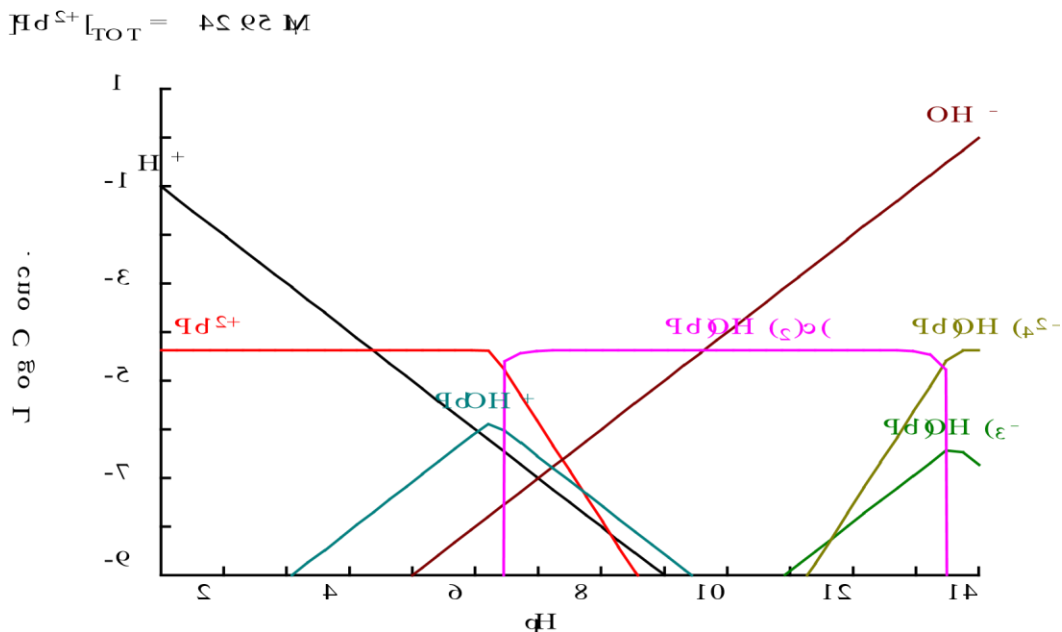
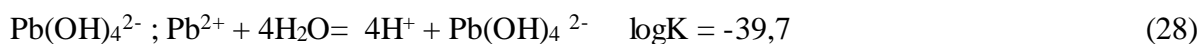
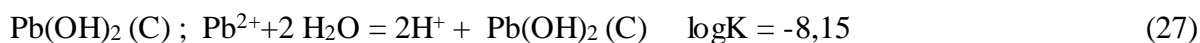


Figura 18 - Representação das espécies químicas do Pb nos extratos básicos dos lixiviados, (norma francesa). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

A figura 18 mostra as baixas concentrações dos compostos iônicos de Pb em meio alcalino (pH 12,0-12,5), assim como a ausência do íon Pb^{2+} nesses mesmos meios. Esse comportamento pode ser confirmado na tabela 8, (pág. 58), que mostra as menores concentrações de Pb nos extratos dos lixiviados com o aumento de pH.

Os compostos formados nos extratos básicos dos lixiviados, (figura18), por estarem em baixas concentrações (verificar constantes de formação), contribuem para valores menores de concentração de Pb nesses meios, (tabela 8), pág. 58.

Os compostos formados nos extratos básicos dos lixiviados, são:



O composto cristalino é o que apresenta maior concentração nos extratos básicos dos lixiviados, evitando, assim, pela sua condição sólida, solubilização no meio e baixa

concentração do Pb em pH alcalino, (tabela 8, pág. 58). Sua constante de formação, mais alta que os demais compostos, indica a tendência dele se formar mais facilmente. Sua concentração mais alta, em relação as dos outros dois óxidos, e o fato do composto estar no estado sólido, dificulta a liberação do Pb^{2+} nos extratos alcalinos.

5.2.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO MANGANÊS NA LIXIVIAÇÃO

O comportamento do Mn, segundo a NBR10005, pode ser avaliado por meio da figura 19:

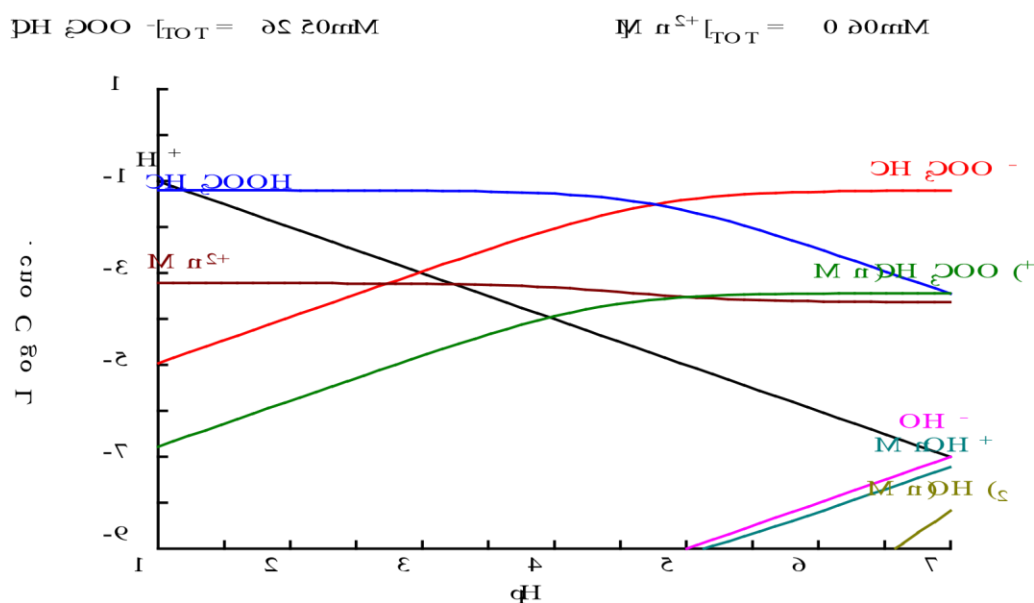
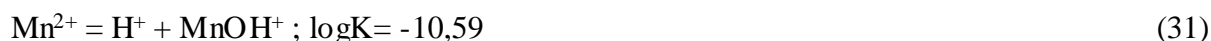
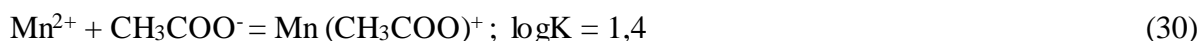


Figura 19 - Espécies de Mn nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR10005). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

O Mn^{2+} , na forma iônica, encontra-se livre no meio, contribuindo com o aumento da concentração do manganês nos extratos ácidos dos lixiviados, (NBR10005), (tabela 8, pág. 58).

As reações que seguem ilustram a liberação do Mn nos meios, (NBR10005).

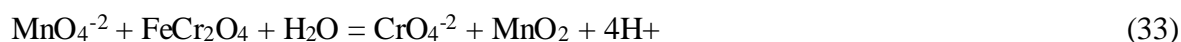


O sal de acetado de Mn (iônico), formado nessas condições, tem a possibilidade de liberar o Mn para o meio.

O composto iônico de Mn, (MnOH^+) mostrado na reação 31 ilustra o comportamento de lixiviação do Mn para o meio em condições ácidas. À medida que se acidifica o meio ocorre, portanto, a inversão da reação 31 (vista da direita para a esquerda), e da constante de equilíbrio da reação que fica: $\log K_{10,59}$. Esse fato contribui na liberação do íon Mn^{2+} para o meio em pH ácido, conforme mostra a tabela 8, pág. 58.

A tabela 8 mostra que para valores de pH mais altos, de acordo com as normas Francesa, Japonesa, alemã e norte americana, aconteceu uma brusca redução na concentração do Mn no lixiviado, indicando baixa mobilidade deste elemento em pH alcalino.

Segundo as reações 32 e 33, pode-se ilustrar o comportamento de lixiviação do Mn em meio básico.



A presença da pirolusita no PAE (figura 7 b, pág. 56) pode ser vista na reação reversível (8). A formação em meio alcalino desse composto cristalino de óxido de Manganês (reações 32 e 33) impossibilita a sua lixiviação para o meio, o que explica as baixas concentrações mostradas nas demais normas que trabalham em pH básico, (tabela 8, pág. 58). Por outro lado, a reação 33 pode explicar a presença do Cr^{6+} nos extratos básicos dos lixiviados. A presença do óxido de manganês (MnO_4^{2-}) reage com a cromita existente no PAE, (figura 7 a), pág. 56, em meio alcalino, e forma o cromato, onde o cromo pode ser visto na forma oxidada, Cr^{6+} , confirmando resultados qualitativos, obtidos por meio dos testes realizados com base no Standard Methods, (observado na figura 20 obtida por meio do software FACTSAGE).

Para ilustrar essas reações de formação do Cromo hexavalente foram feitas medidas do potencial redox nos extratos dos lixiviados, nas faixas ácidas e básicas de pH).

As medidas do potencial redox (E), para os meios alcalinos, nas condições dos testes, revelam valores médios de $0,1V_{Ag/AgCl}$, o que já propicia o desproporcionamento ou a instabilidade das formas oxidadas e reduzidas nesses meios (Lee, 2003).

Em meios ácidos, pela NBR 10005, os potenciais medidos apresentaram valores médios de $0,5 V_{Ag/AgCl}$ onde segundo a teoria mostrada em Lee 2003, as espécies químicas estão estabilizadas. Assim, os compostos obtidos na figura 11(pág. 65) podem ser confirmados na forma de Cr^{3+} .

A figura 20 mostra a relação pH/E para o elemento cromo nas condições da pesquisa e, valores de E referentes ao potencial de H, conforme o software Factsage. O potencial redox do eletrodo $Ag/AgCl$ é $0,22V$ em relação ao potencial de H, assim os potenciais redox corrigidos ficam em média, $0,3$ e $0,7V$, respectivamente.

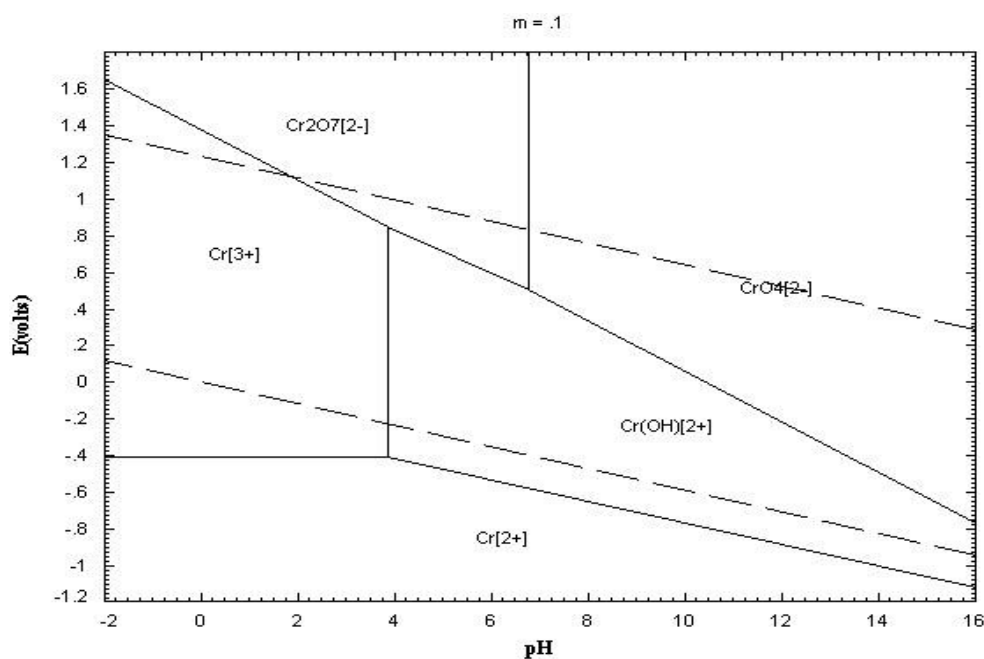


Figura 20 - Representação do diagrama pH/E para o cromo. Representação obtida pelo programa Factsage.

A figura 21 confirma a liberação do íon Mn em meio ácido, e sua retenção nas borras resultantes das lixiviações com água deionizada (pH 12 e >12,5).

Essa figura 21 foi obtida com os valores de concentrações dos metais segundo a norma francesa, visto que para as demais normas que usam como lixiviante a H₂O deionizada, as concentrações de Mn foram significativamente menores, (tabela 8, pág. 58). Os compostos iônicos formados na faixa alcalina de pH não contribuíram de forma significativa para a dissolução do Mn, pelas baixas concentrações desses compostos nos extratos dos lixiviados, como mostra a figura 21.

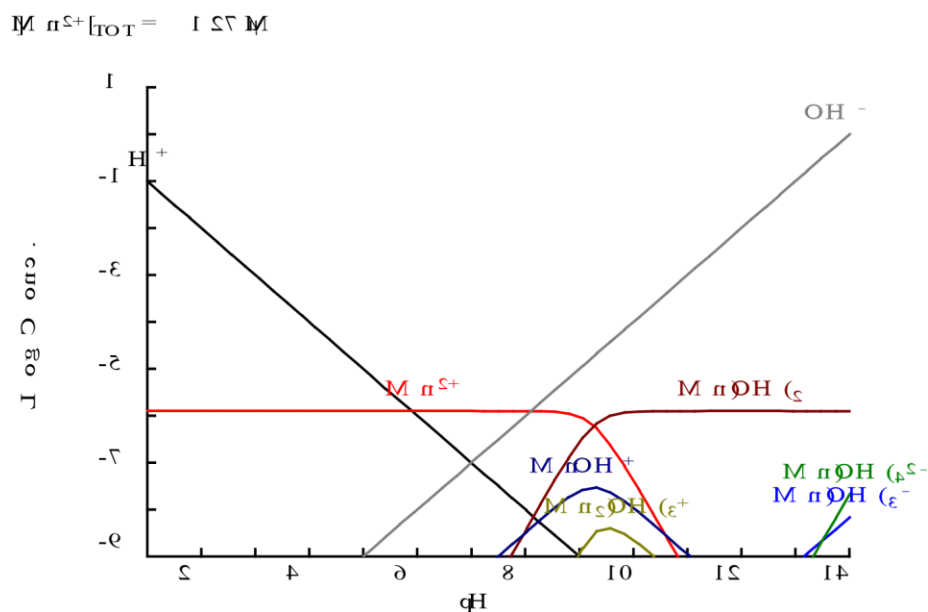


Figura 21 - Compostos de Mn nos extratos básicos dos lixiviados, norma francesa. Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

Pode-se observar na figura 21 que na faixa de pH ácido o íon Mn^{2+} é a única fase existente nessas condições de ensaios. Isso confirma a lixiviação do Mn para o meio em extratos ácidos e em menores quantidades em meios básicos, (tabela 8, pág. 58).

5.2.6 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO CÁDMIO NA LIXIVIAÇÃO

O comportamento de lixiviação do Cd será mostrado a seguir por meio dos diagramas de equilíbrio, de acordo com as concentrações medidas em laboratório em função de diferentes valores de pH.

A seguir a figura 22 mostra o comportamento de lixiviação do Cd^{2+} , segundo a norma NBR10005.

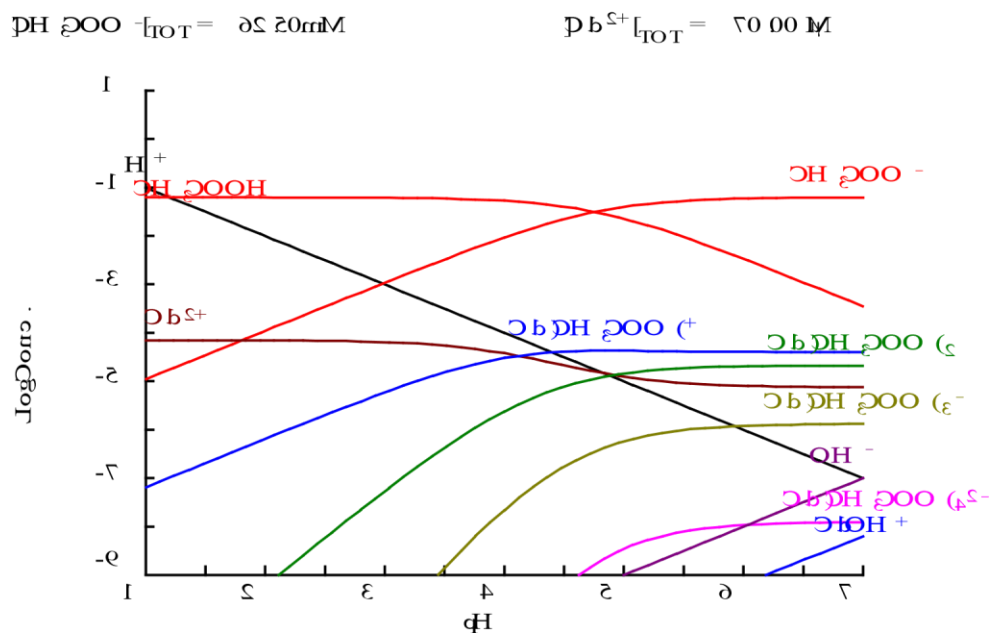


Figura 22 - Espécies químicas do Cd formadas nos extratos ácidos dos lixiviados (NBR 10005). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

A figura 22 mostra a presença dos compostos iônicos de Cádmiio em meio ácido, assim como a presença do íon Cd^{2+} nos extratos dos lixiviados.

A figura 23 ilustra o comportamento de lixiviação do Cd em meio alcalino, quando o PAE entra em contato com a água deionizada.

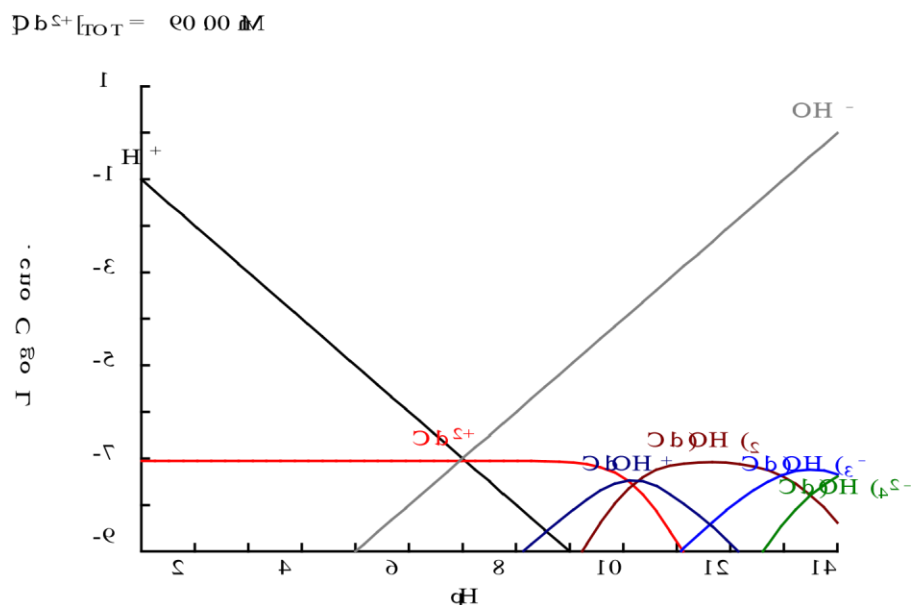


Figura 23 - Compostos do Cd em meio alcalino. Representação obtida pelo programa HydraMedusa.

A presença do Cd^{2+} em pH ácido em maiores concentrações que em meio básico (água deionizada), confirma sua presença, solúvel nos extratos ácidos dos lixiviados, (norma brasileira, tabela 8, pág. 58). Em meio básico, para valores de pH médios de 12,5, pode-se perceber insignificantes concentrações de Cd^{2+} nos extratos dos lixiviados (tabela 8), gerando diagramas com baixas concentrações de compostos iônicos, (figura 23).

Segundo Sloat (1997), a presença maior de Cd^{2+} em meio ácido em relação à sua dissolução em meio básico confirmam os resultados obtidos na pesquisa, (tabela 8, figuras 22 e 23).

5.2.7 AVALIAÇÃO DA ESPECIAÇÃO QUÍMICA DOS LIXIVIADOS E BORRAS

As figuras a seguir apresentam os resultados das análises por DRX, que representam as fases existentes, de forma predominante, nos extratos dos lixiviados, segundo as normas brasileira e francesa.

Os extratos dos lixiviados foram reduzidos a sólidos e analisados por DRX. O principal composto é a gipsita (ver figura 24). A figura 7 b, (pág. 56) que representa as espécies químicas existentes no PAE, mostra a presença do sulfito de cálcio como sendo um dos componentes moleculares do PAE. Dessa forma pode-se sugerir uma possível oxidação do sulfito à sulfato de cálcio, após os ensaios de lixiviação. A figura 20 pode mostrar que os meios são oxidantes, pelas medidas do potencial redox.

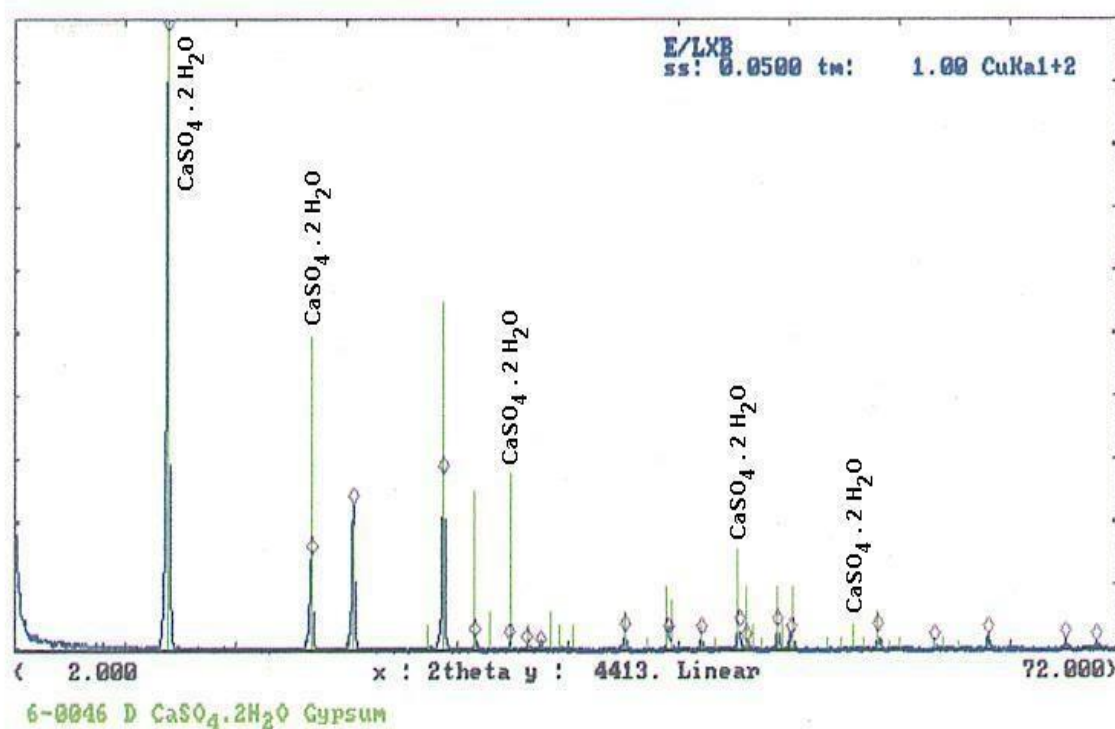


Figura 24 - Espécie química predominante nos extratos ácidos dos lixiviados NBR 10005 e básicos da norma francesa.

As borras restantes das filtrações realizadas após ensaios de lixiviação dos testes segundo a norma francesa (X31-210) (56 horas) mostraram os compostos que seguem representados na figura 25.

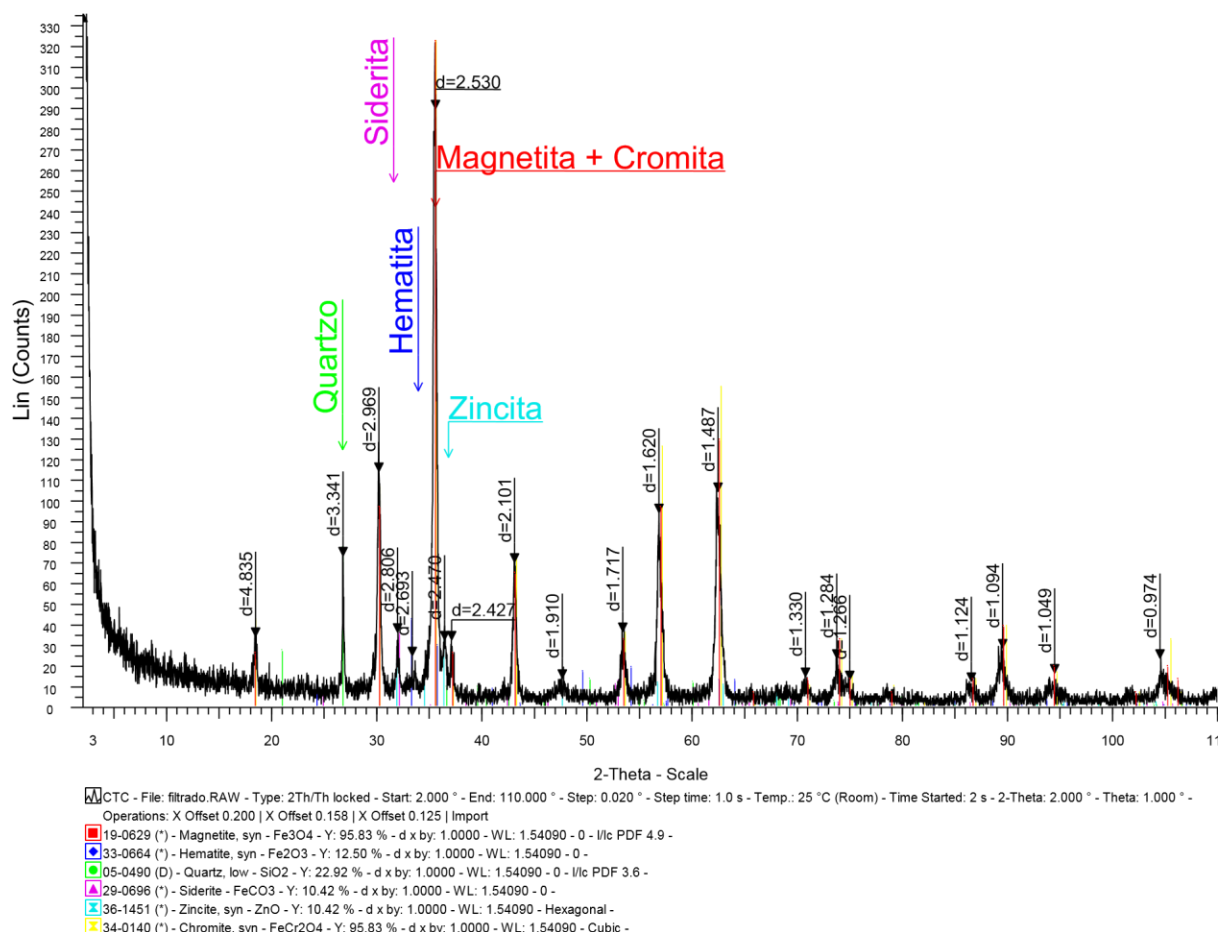


Figura 25 - Compostos retidos nas borras (norma francesa).

Observa-se a presença da zincita nas borras, o que comprova a baixa concentração do Zn nos extratos dos lixiviados obtidos segundo a norma francesa, (tabela 8, pág. 58).

A figura 25 mostra ainda a presença da magnetita e/ou cromita e a da hematita retidas nas borras, o que confirma a baixa concentração de ferro nos extratos básicos dos lixiviados, segundo mostram os resultados obtidos segundo a norma francesa (tabela 8, pág. 58).

A concentração do Zn nas borras é resultante da subtração da quantidade total de Zn no PAE e a quantidade de Zn detectado nos extratos dos lixiviados. A figura 26 obtida por meio

do programa computacional Hydra – Medusa ilustra a inviabilidade da lixiviação de Zn nos extratos básicos dos lixiviados, quando mostra a presença da zincita nas borras.

$$K_{\text{H}^+} \text{I}_{\text{TOT}} = 10^{-10} \text{ M}$$

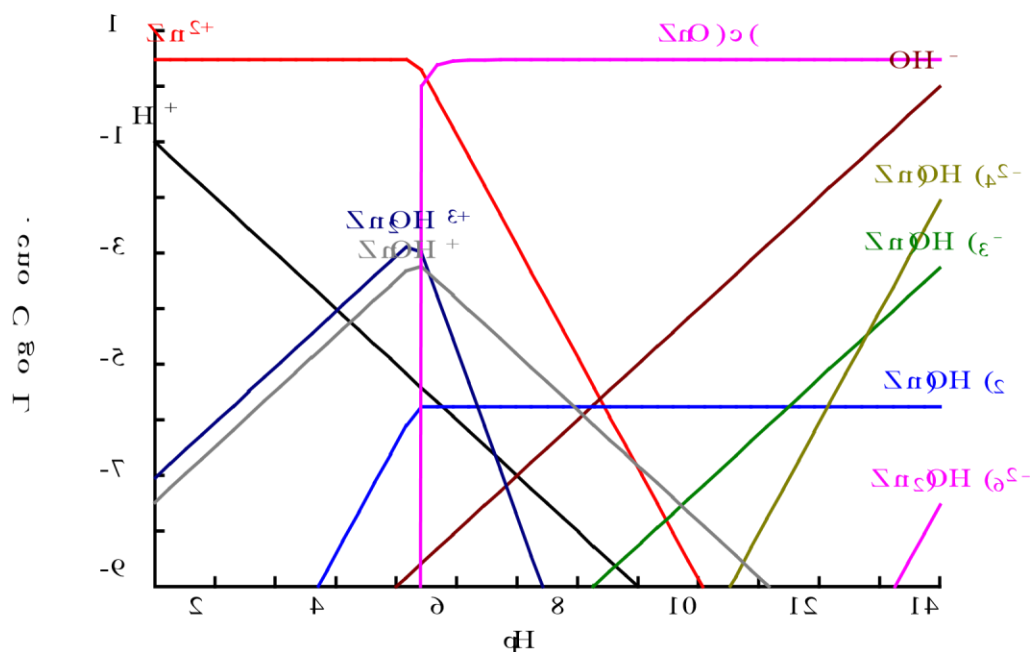


Figura 26 - Compostos de zinco contidos nas borras resultantes das filtrações dos extratos dos lixiviados segundo marcha analítica da norma francesa, pH > 12. Representação obtida com o programa Hydra-Medusa.

A figura 26 mostra a presença da zincita em quantidades maiores que os demais compostos de zinco. A concentração da zincita observada na figura 26 é de aproximadamente $\log 0,55 \text{ M}$ ($3,55 \text{ M}$), porém a zincita está na forma sólida, e somente com a acidificação do meio (alteração do pH) solubilizaria a favor dos íons Zn^{2+} , dessa forma aumentando a concentração do zinco nos extratos dos lixiviados ácidos o que não aconteceu em meio alcalino, (tabela 8, pág. 58).

Os demais compostos iônicos, mostrados na figura 26 em menores concentrações nas borras alcalinas, são os que contribuem para a presença do zinco nos extratos alcalinos dos lixiviados.

Pode-se observar as concentrações desses compostos (M), menores que a da zincita: $\log -4,64 \text{ Zn(OH)}_4^{2-} / 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\log -4,40 \text{ Zn(OH)}_3^- / 3,98 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\log -5,78 \text{ Zn(OH)}_2 / 1,66 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $\log -8,94 \text{ Zn}_2(\text{OH})_6^{2-} / 1,15 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

Da mesma forma a presença da cromita nas borras impediu a total lixiviação do Cromo para os extratos básicos dos lixiviados na norma francesa (tabela 8 (pág. 58), figura 25, (pág. 85). O comportamento do ferro, retido nas borras, no composto magnetita, (figura 25), explica as baixas concentrações de ferro mostradas na tabela 8. Segundo Lee, (1999) esse comportamento é confirmado, pois ocorre a precipitação do ferro em meio alcalino.

O Cromo presente no extrato básico do lixiviado, na forma de Cr^{6+} , para valores de $\text{pH} > 12$, (norma francesa) é mostrado na figura 27 no íon cromato, (CrO_4^{2-}), como sendo a única fase existente nas condições dos testes (norma francesa), ver figura 27.

$$[\text{Cr}^{6+}]_{\text{TOT}} = 0,50 \text{ mM}$$

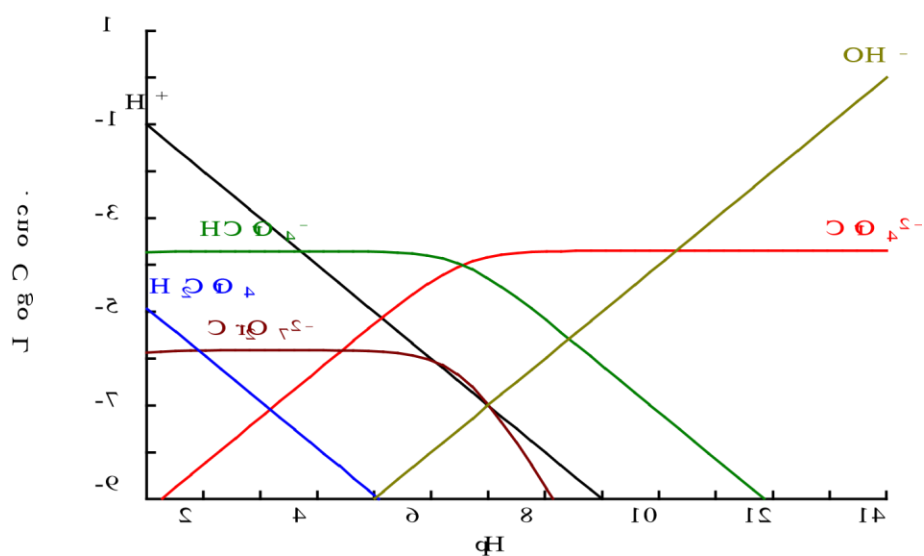


Figura 27 - Representação da formação de cromato nos extratos básicos dos lixiviados, (norma francesa). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

A figura 28 representa a formação de compostos de cromo na borra resultante da filtração dos extratos básicos dos lixiviados

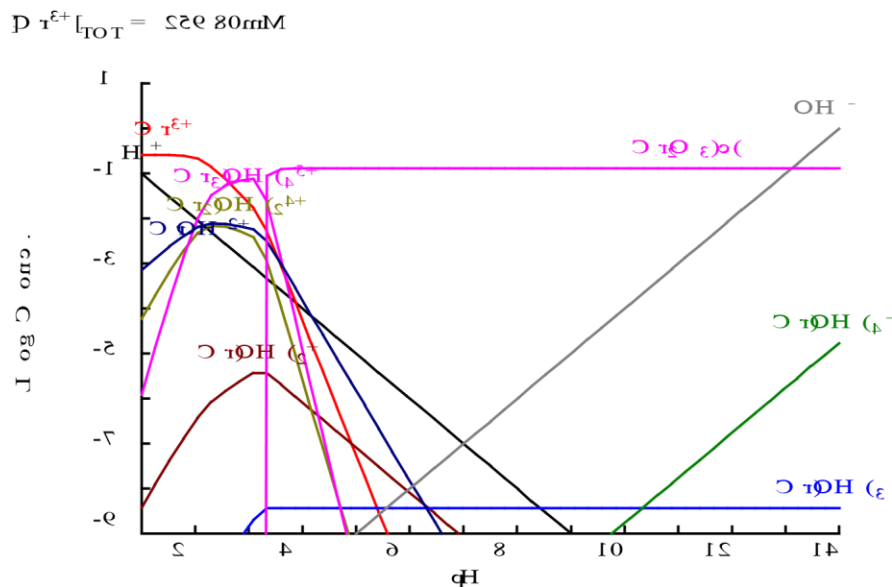


Figura 28 - Compostos de cromo existentes nas borras resultantes das filtrações dos extratos básicos dos lixiviados (norma francesa), $pH > 12$. Representação obtida pelo programa HydraMedusa.

A figura 28 mostra a presença de compostos de cromo em quantidades maiores nas borras resultantes das lixiviações do PAE, na faixa de pH ácida, o que confirma os resultados das concentrações de cromo menores nestes extratos mostrados na tabela 8 (pág.58). Por outro lado, nas condições de pH alcalino, as lixiviações do cromo para os extratos dos lixiviados são maiores, como mostra a figura 27, com menor retenção de cromo nas borras, (ver tabela 8, pág. 58).

O composto cristalino, $Cr_2O_3(C)$, predominando nas borras resultantes das filtrações dos extratos básicos dos lixiviados (norma francesa), $pH > 12$ até faixa de pH 3, contribui com a retenção do cromo (cromato, figura 28) naqueles extratos.

Os demais compostos de cromo, apresentados no mesmo diagrama (figura 28), presentes somente nas borras, da mesma forma contribuem na diminuição da lixiviação do cromo no PAE, em meio alcalino, assim como na faixa de pH ácido.

A tabela 8 (pág. 58) mostra as concentrações de cromo menores em meio ácido, em relação as suas concentrações para meios alcalinos, cujos resultados são confirmados por Lee, 1999. O cromo forma, com a água, aqua-complexos disponíveis no meio aquoso, o que facilita a sua

maior solubilização nas normas cujo lixiviante é a água deionizada (pH básico). A teoria apresentada por Lee, (1999) confirma esse comportamento, quando apresenta os cátions hidratados.

5.2.8 AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DE METAIS NOS ENSAIOS EM BATELADA

Os estudos das mobilidades dos metais, segundo as normas analisadas até então, (por batelada), são mostrados na tabela 9 e nas figuras 29 e 30.

Tabela 9 - Comparação das mobilidades dos metais nas diferentes normas internacionais de lixiviação (por batelada) (%).

Mobilidade (%)	NBR 10005	X 31-210	JST-13	DIN38414	EPA Met. 1310/1311
Cu	3,13	0,016	0,01	ND	ND
Pb	6,56	0,89	2,9	1,4	0,48
Zn	22,7	0,003	0,004	0,001	0,007
Cr	0,014	0,64	0,37	0,37	0,20
Mn	2,42	0,003	0,0004	0,0004	0,0009
Cd	51,2	0,03	NA	NA	NA

ND – Não detectável

N/a – Não analisado

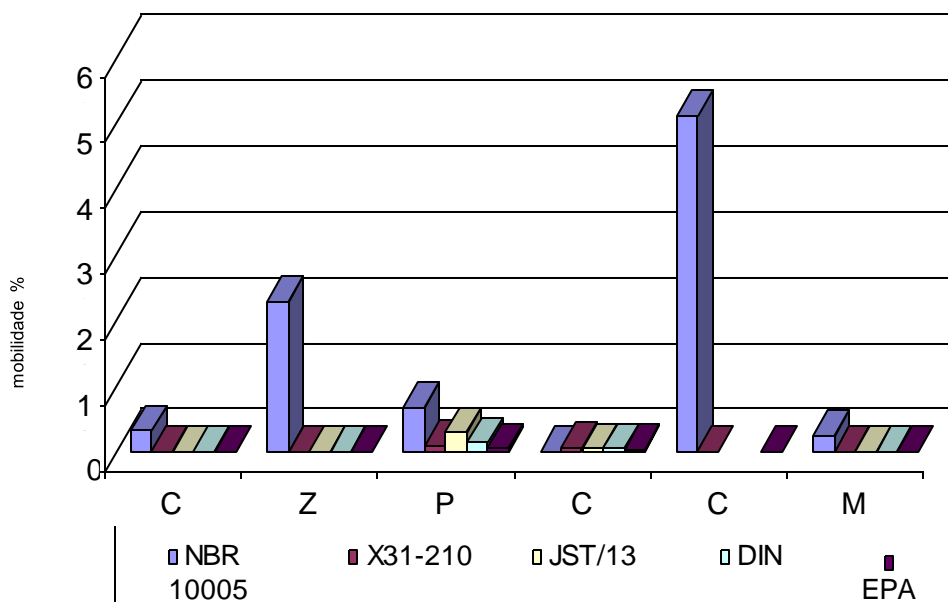


Figura 29 - Representação das mobilidades dos metais, segundo normas internacionais de lixiviação por batelada, (%).

Pela norma NBR10005 tem-se na ordem decrescente, a seguinte mobilidade dos metais: Cd>Zn>Pb>Cu>Mn>Cr. Segundo os resultados de Vargas (2004), os elementos que conferem ao PAE, o caráter tóxico (classe I), são, o Pb e o Cd, conforme resultados obtidos na presente pesquisa. O Cr, para Vargas (2004), não contribui para o caráter tóxico do PAE, estando de acordo com os resultados obtidos nessa pesquisa. A literatura apresenta o elemento Cd fortemente solúvel em meio ácido, Sliot (1997). O zinco mostrou lixiviabilidade bastante acentuada em meio ácido. Os óxidos de Zinco têm caráter básico e o caráter anfótero do zinco pode explicar este comportamento. Para o Pb cabem as mesmas explicações.

Pela norma Japonesa: Pb>Cr>Cu>Zn>Mn. Os meios alcalinos em que as lixiviações aconteceram, segundo norma japonesa, facilitaram a mobilização dos íons Pb.

A figura 30 mostra o estudo da mobilidade dos metais segundo normas francesa, alemã e norte-americana modificada.

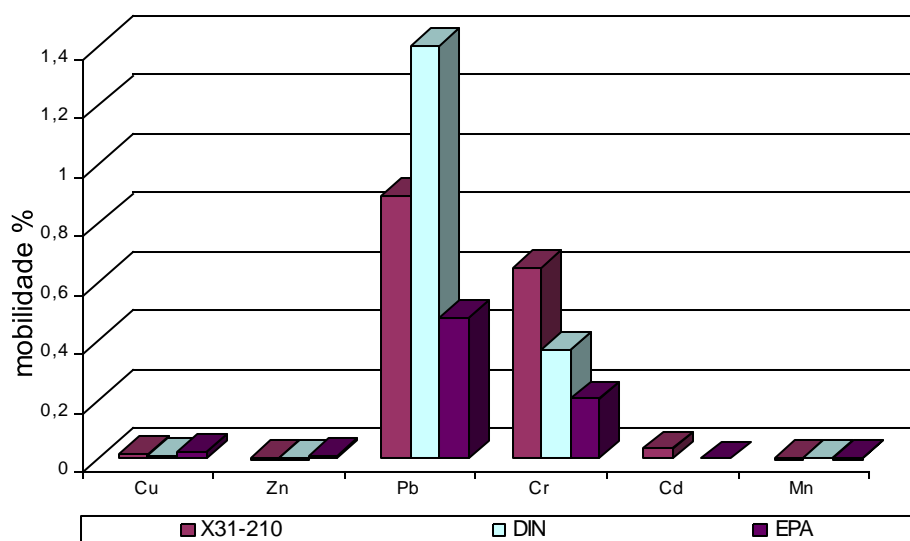


Figura 30 - Representação das mobilidades dos metais, segundo normas de lixiviação (%).

A figura 30 mostra as mobilidades dos metais (norma francesa) na ordem decrescente de lixiviação: Pb>Cr>Cd>Cu>Zn = Mn. Os testes realizados segundo a norma francesa mostraram da mesma forma que a norma japonesa uma maior lixiviação do íon Pb.

Pela norma alemã a ordem das concentrações dos metais solubilizados nos extratos dos lixiviados fica: $Pb > Cr > Cu > Zn = Mn$. O comportamento de lixiviação do Pb e demais metais é o mesmo mostrado pela norma francesa, com exceção do Cd que não apresentou mobilidade significativa nas condições dos testes da norma alemã. Esta diferença pode ser explicada com base no tempo de lixiviação da norma francesa de 56 horas e da norma alemã de 24 horas. Nestas condições básicas o Cd tende a precipitar, porém às 32 horas de lixiviação a mais que a norma francesa oferece, em relação a norma alemã, pode ter levado a essa diferença.

Pela norma norte-americana modificada as concentrações dos metais obedeceram esta ordem de lixiviação: $Pb > Cr > Cu > Zn > Cd = Mn$. O Pb foi o metal que mais mobilizou nestas condições de testes, como foi o seu comportamento de lixiviação nas demais normas que atuam em meio básico. Além do Pb os demais metais seguiram o comportamento de lixiviação semelhantes aos obtidos nas demais normas. O Cd mostrou menor mobilidade na norma norte americana em relação a norma francesa, devido à maior diluição oferecida pela norma norte americana. Assim, a quantidade de Cd que precipita nestas condições alcalinas é maior.

Com esse estudo ficou claro o comportamento de lixiviação da NBR 10005, diferenciado das demais normas internacionais. Observa-se, portanto, que o parâmetro pH é determinante para este estudo de lixiviações por batelada. Com a variação do pH estão as alterações nas reações químicas e nos compostos formados nesses mesmos meios. O estudo das espécies químicas para definir o comportamento de lixiviação dos metais no PAE é imprescindível para os monitoramentos ambientais.

5.2.9 ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO EM COLUNA

Testes de lixiviação, segundo a NEN 7343, por meio de uso de coluna, trouxeram um mecanismo dinâmico de extração dos metais no PAE. O fluxo das partículas imposto pela bomba peristáltica pode alcançar sistemas preferencialmente dinâmicos de lixiviação.

Os resultados das concentrações dos metais, segundo valores de pH dos meios, estão apresentados na tabela 10. Para lixiviação em coluna pesou-se 500g de PAE e foi usado o lixiviante recomendado pela norma, HNO_3 (pH 4). A lixiviação em coluna com água deionizada usada como lixiviante é também apresentada na tabela 10 (NEN 7343 H_2O). Os demais dados

foram mantidos de acordo com as recomendações da norma NEN 7343, com exceção do fluxo que foi mantido em 30 mL/h em todos os testes em coluna, afim de diferenciar dos testes em batelada, de tal forma tornando o sistema de lixiviação em coluna em um sistema dinâmico, com menor possibilidade de alcançar o equilíbrio. Cabe salientar que a fina granulometria do PAE dificultou a utilização de um fluxo de 12,5 mL/h, como previsto na NEN 7343. Em função da compactação do PAE não foi possível retirar amostras antes de 08 horas de lixiviação quando. O fluxo foi de 12,5 mL/h. Desta forma optou-se por 30mL/h.

Tabela 10 - Concentrações dos metais nos extratos dos lixiviados, (mg.kg^{-1}) de acordo com a norma NEN 7343 e com a norma NEN 7343 modificada.

Parâmetros Analisados	Método de ensaio	Duração do ensaio								M.P*
			1	2	3	4	5	6	7	
		400 h 7 frações (L)	0,1	0,1	0,3	0,5	1	3	5	
pH	A		-	12	12	12	12	12	12	
	B		-	>12,7	>12,6	>12,7	>12,7	>12,7	>12,4	
Cu (mg.kg^{-1})	A		0,10	0,43	0,03	0,02	0,02	0,02	0	0,015
	B		0,16	0,13	0,07	0	0	0	0	0,005
Zn (mg.kg^{-1})	A		0,65	3,0	1,1	1,2	0,71	0,24	0,36	0,45
	B		1,0	1,1	2,6	0,92	0,71	0	0	0,22
Pb (mg.kg^{-1})	A		28	415	31	24	26	12	4,3	14,9
	B		110	120	66	45	1,4	0,56	1,1	7,4
Cr (mg.kg^{-1})	A		11	1,4	2,4	2,2	2,8	3,0	1,6	2,3
	B		50	4,3	0,38	2,6	1,6	0,68	1,2	1,5
Cd (mg.kg^{-1})	A		-	-	-	-	-	0,01	-	0,003
Mn (mg.kg^{-1})	A		0,09	0,14	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,025
	B		0,05	0,05	0,04	0	0	0	0	0,002

Ca (mg.kg ⁻¹)	B	1800	1800	1500	222	175	49	82	-
*(L)=7 frações (Litros)									
MP*- Média Ponderal para 500g de massa de PAE e 10 L de lixiviante.									

A tabela 10 mostra valores de concentrações mais altos para os metais, nas mesmas condições de pH (alcalino) para os testes na NEN 7343, em comparação com os resultados da NEN 7343/H₂O. Esse comportamento pode ser explicado por meio da troca de extrator imposto pela norma, ácido nítrico, capaz de solubilizar metais, mais facilmente do que a água, embora as soluções de HNO₃ sejam diluídas. Nesses casos, os valores de pH não são fatores determinantes como para as lixiviações por meio de batelada, em que o pH é relevante nas dissoluções dos metais nos meios. Observou-se valores semelhantes de pH entre as normas por batelada e colunas, porém diferentes comportamentos de lixiviação para os mesmos metais, (tabela 8, pág.58 e 10, pág.93).

Para as normas que usam como lixiviante a água deionizada é possível relacionar as concentrações de Pb com as concentrações de Ca nos mesmos extratos de lixiviados, para explicar as mobilidades do Pb, (tabela 10).

A medida que aumenta as concentrações de cálcio nos extratos dos lixiviados e há aumento de alcalinidade dos meios pode-se observar o aumento nas concentrações de Pb nos mesmos extratos. O caráter anfótero dos óxidos de Pb²⁺ permite esse comportamento de dissolução, Russel (1982).

Pode-se, portanto, reforçar a cumplicidade entre as concentrações de cálcio e a alcalinidade do PAE, quando em contato com a água.

Os metais que mostraram comportamentos diferenciados na lixiviação, com a mudança de lixiviante e mecanismo, foram o Mn e o Cr. O cromo mostrou solubilidade maior em meio de HNO₃ do que na H₂O deionizada. O manganês mostrou solubilidade semelhante no mesmo mecanismo com diferentes lixiviantes, HNO₃ e H₂O. Na verdade as soluções de HNO₃ são bastante diluídas comparadas com as de ácido acético (NBR10005), onde o pH dos meios é mantido igual a 5,8.

Segundo Jackson (1990), os métodos para extração usando água deionizada como fluido extrator são melhores representados do que procedimentos usando ácido acético ou acetato como solução tampão.

Cabe salientar que as normas NEN 7343 e a NEN 7343 alterada (H₂O) permitem um tratamento diferenciado das demais normas, por batelada, na elucidação do comportamento de lixiviação dos metais no PAE. O processo verifica-se no desenrolar de 7 frações correspondentes a diferentes volumes (L) e tempos, de acordo com as figuras, 31 a 35, que são as representantes das mobilidades dos metais nos extratos dos lixiviados em função do tempo, segundo resultados obtidos por meio da norma NEN 7343.

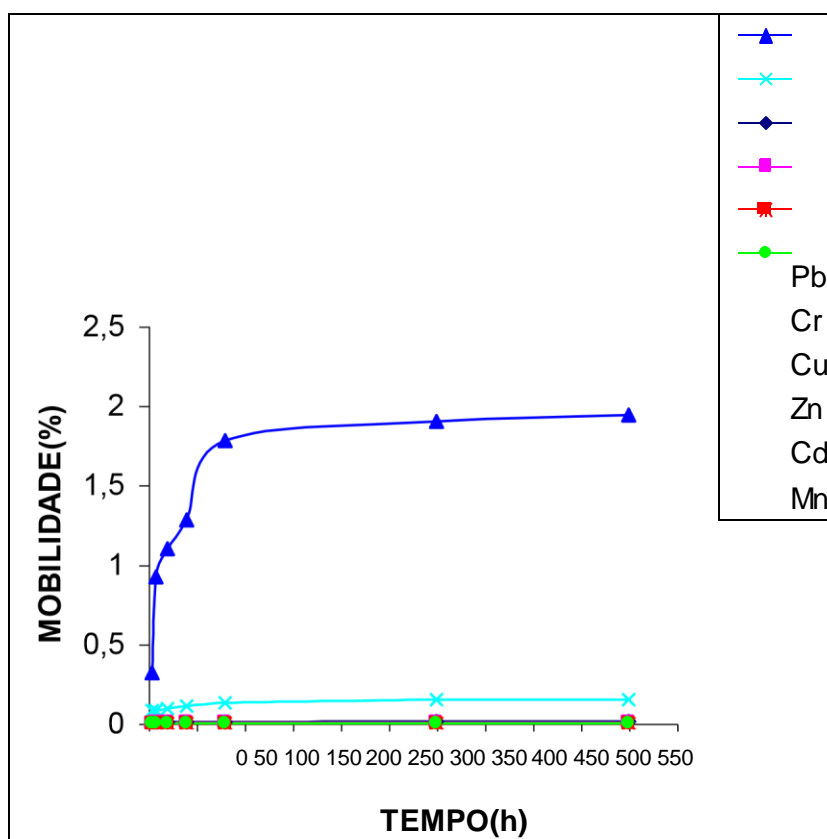


Figura 31 - Mobilidade Cumulativa do Pb(%) em função do tempo(h). NEN 7343

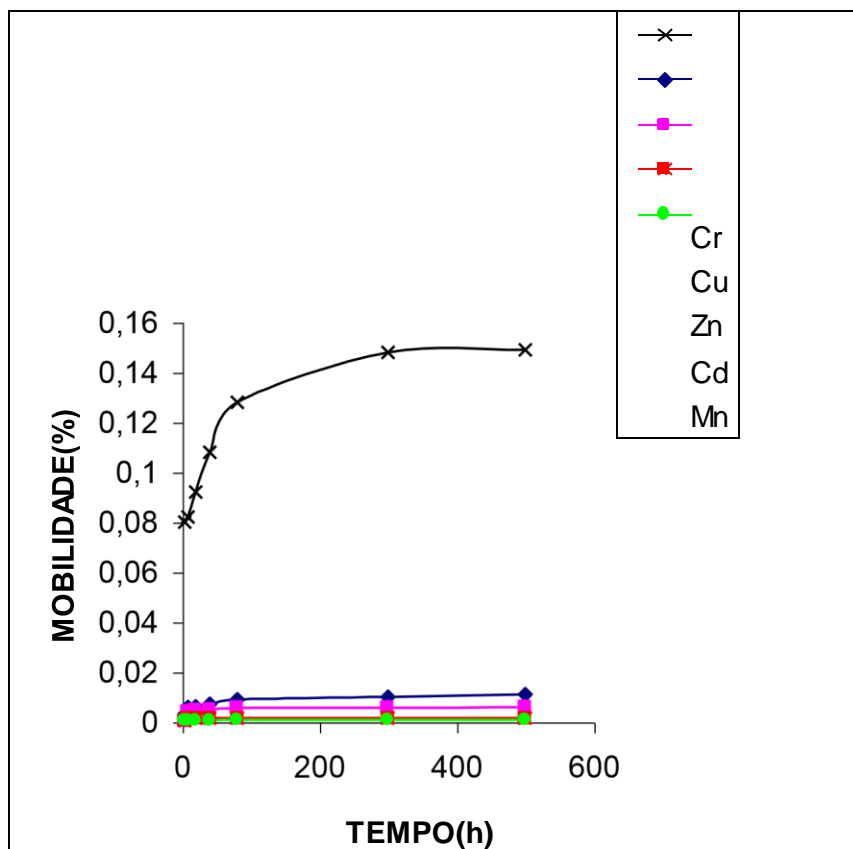


Figura 32 - Mobilidade Cumulativa do Cr (%) em função do tempo (h). NEN 7343

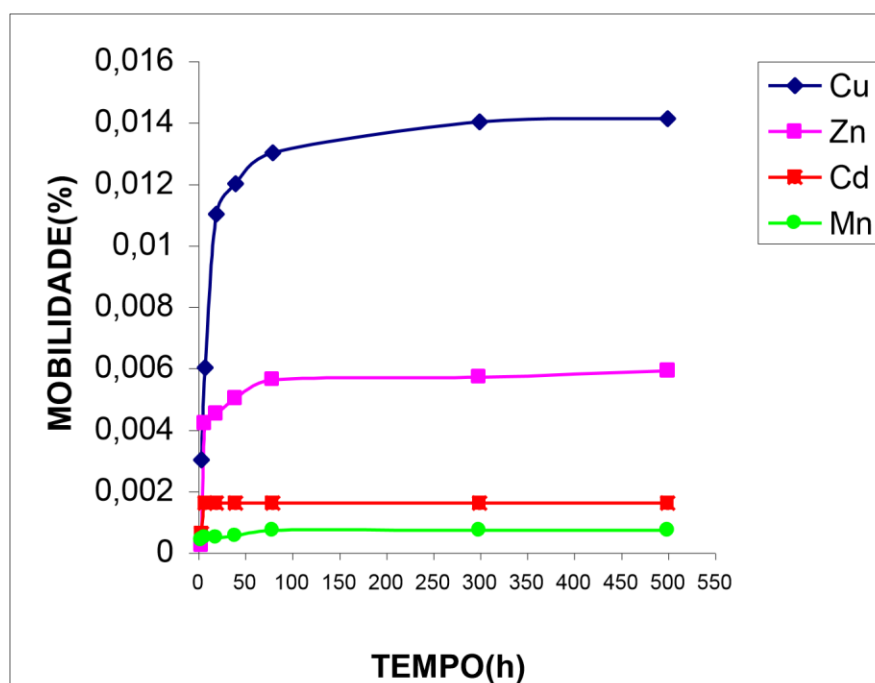


Figura 33 – Mobilidade Cumulativa do Cu (%) em função do tempo(h). NEN 7343

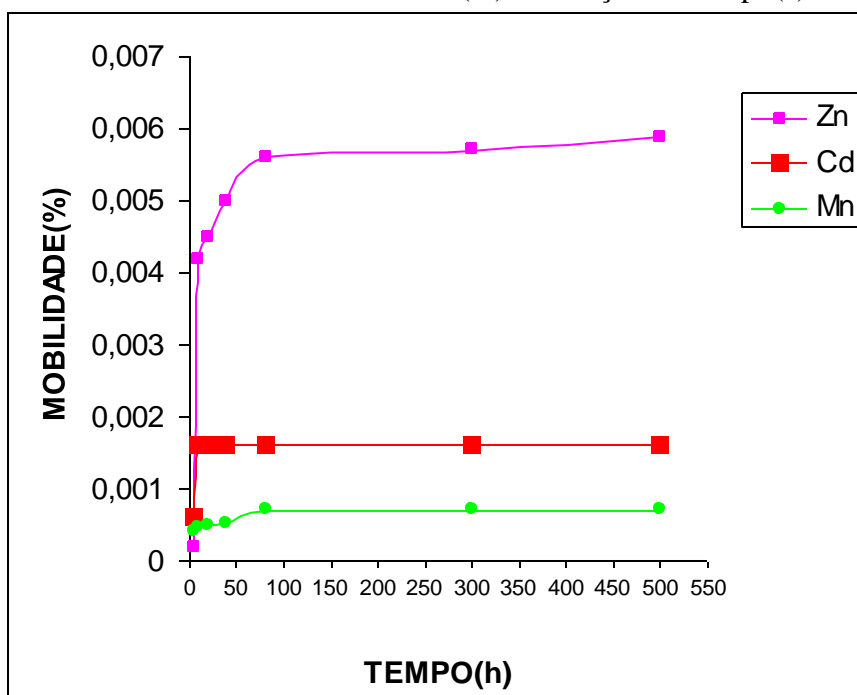


Figura 34 – Mobilidade Cumulativa do Zn(%) em função do tempo(h). NEN 7343

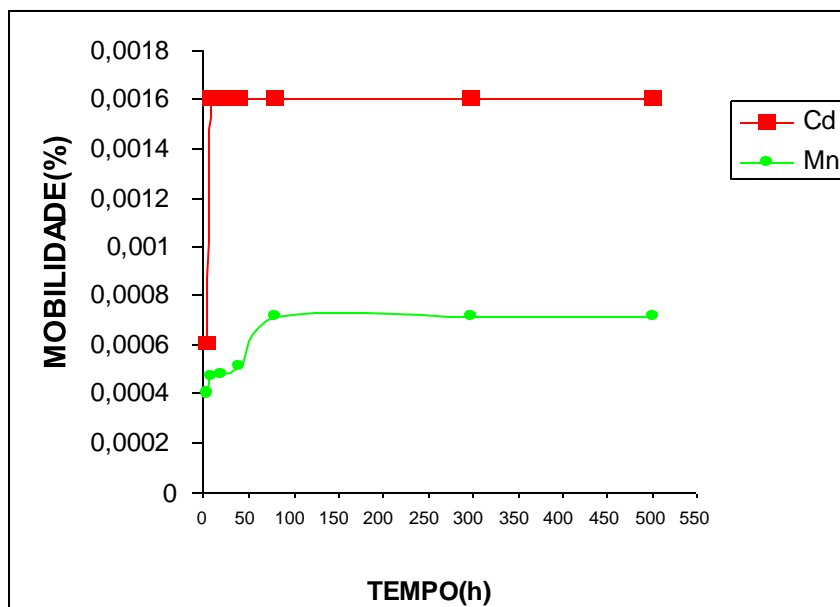


Figura 35 – Mobilidade Cumulativa dos metais Cd e Mn (%) em função do tempo (h).
NEN 7343.

As Figuras mostram que as lixiviações dos metais, Pb, Cr, Cu, Zn e Mn foram muito pequenas a partir de 80 horas de ensaio, e do Cd, a partir de 8 horas de ensaio. O Pb é o metal com maior mobilidade e o Mn o de menor mobilidade.

Segundo estudos realizados por meio do programa Hydra-Medusa, os compostos formados com Cu e Zn nas condições dos testes, com base nas concentrações obtidas experimentalmente e valores de pH (tabela 10, pág. 93) estão apresentados nas figuras 36 e 37.

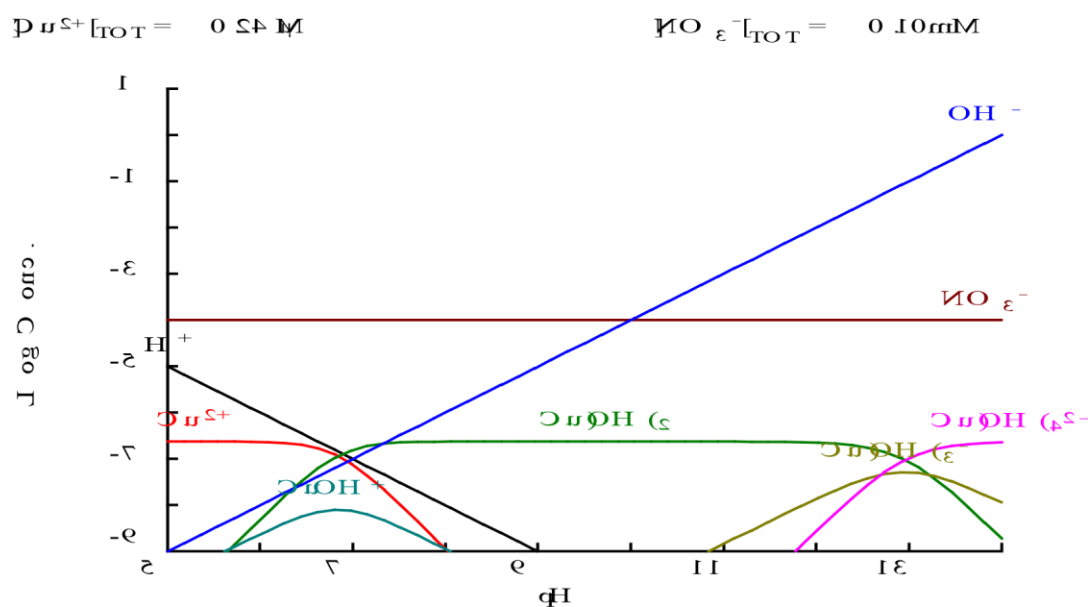


Figura 36 - Espécies químicas do Cu encontradas nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 7343). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

A figura 36 mostra os compostos obtidos por meio da média ponderal das concentrações de Cu, relativas às 7 frações coletadas (400 horas) em função dos valores medidos de pH dos meios. Os testes em coluna mostraram valores semelhantes de concentração do Cu aos encontrados nos testes em batelada em meios básicos, (ver tabela 8, pág. 58). Porém os testes em coluna cumpriram o tempo de lixiviação durante 400 horas, enquanto os testes em batelada correram em torno de 24 horas de lixiviação, dependendo da norma empregada nos testes. Pode-se, portanto, considerar menores as concentrações desses compostos de cobre nas condições experimentais dos testes de coluna em relação aos testes por batelada e considerara superestimados os resultados das lixiviações obtidas por meio do agitador de Wagner, empregado em todas as demais normas realizadas por batelada. (tabela 8, pág. 58).

Os testes por batelada apresentaram os mesmos compostos que testes em coluna, com exceção do CuO e CuOH⁺, porém em concentrações maiores na NBR10005. Pode-se pensar na superestimação dos dados obtidos por meio de batelada, em relação aos testes de coluna, por causa do confinamento do PAE com a água (mecanismo não dinâmico de lixiviação), alcançando-se inevitavelmente a saturação das soluções pelo metal.

A formação de hidróxidos iônicos nas soluções lixiviadas (NEN 7343), em lugar de compostos nítricos (sais de nitratos), pode ser explicado pelas baixas concentrações de NO₃⁻ exigidas pela norma NEN 7343, que pede soluções aquosas de ácido nítrico, 10⁻⁴M.

Em relação a NBR 10005 pode-se observar o comportamento de lixiviação para o Cu distinto das demais normas e dos resultados obtidos nos testes de lixiviação em coluna. Existe a formação de compostos diferentes e as concentrações de Cu são superiores, (tabela 8, pág.58) e (figuras 15, 16 e 36), páginas 71, 73 e 98. Cabe lembrar que os valores de pH dos meios para os testes de coluna são diferentes dos valores de pH dos meios comparadas com os da norma NBR 10005, assim como o lixiviante. Os mecanismos de lixiviação são também diferentes.

A presença do ácido acético na norma NBR 10005, (figura 16, pág. 73), se sobrepõe à ação da água deionizada em relação às demais normas por batelada e NEN 7343 (coluna), na

formação de compostos óxidos e hidróxidos. Esse fato contribui para que a norma NBR 10005 apresente o comportamento de lixiviação diferente dos demais processos estudados no trabalho. Assim, a norma brasileira mantém-se à parte das demais normas, no que diz respeito ao comportamento de lixiviação do Cu. A norma norte-americana modificada, apesar de usar o ácido acético como lixivante mostrou valores diferentes aos apresentados pela NBR 10005, isso pode ser explicado por meio da razão L/S, que para a norma norte-americana é de 2L/0,1 kg. O pH foi ajustado com apenas 60mL de solução de ácido acético 2,8, no que resultou no alcance dos 2L de solução nas garrafas do extrator de Wagner. Os valores de pH dos meios não baixou de 12. Para os testes por batelada o pH é determinante para dividir o comportamento de lixiviação do Cu no PAE.

Os compostos de zinco formados nos testes realizados pela NEN 7343 são mostrados na figura 37.

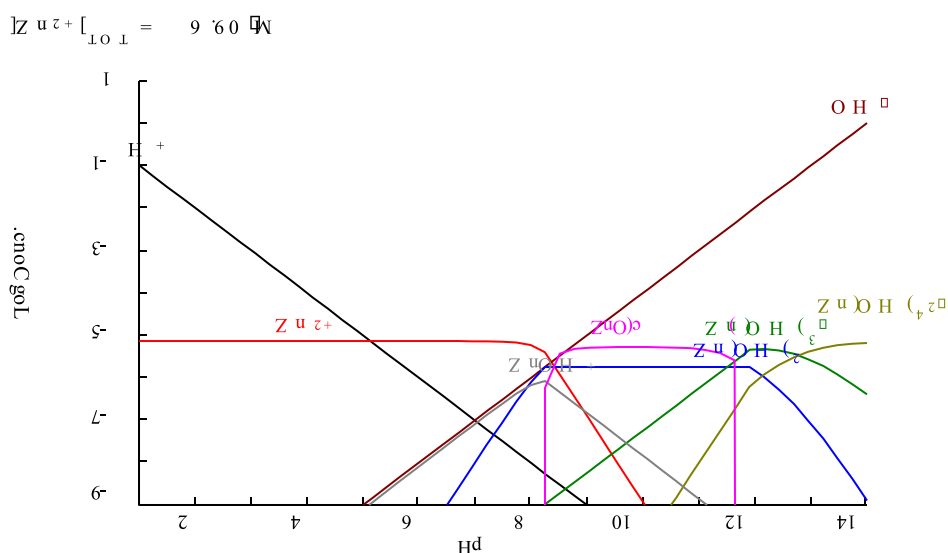


Figura 37 - Espécies químicas de Zn encontradas nos extratos básicos dos lixiviados, (NEN 7343). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

Os compostos de Zn mostrados na figura 37 indicam a formação de óxidos e hidróxidos de Zn liberados nos extratos básicos dos lixiviados nessas condições dos testes.

As espécies formadas nessas condições de concentrações e pH foram obtidas por meio da média ponderal das concentrações de Zn, em cada fração (tabela 10), em 400 horas de lixiviação, o que torna o comportamento de lixiviação do Zn nos testes em coluna, nas condições

alcalinas mais brandas que as apresentadas nas demais normas por batelada, realizadas em tempos de lixiviação aproximadamente 24 horas (tabela 8, pág. 58). Pode-se observar, portanto os mesmos compostos formados na norma francesa (figura 13, pág. 68).

Em comparação com a NBR 10005 (figura 14, pág.69, pH 5,8) os compostos formados de zinco, são diferentes. A NBR 10005 (figura 14, página 69), se analisada em pH acima de 12, mostraria compostos semelhantes aos da norma NEN 7343.

As concentrações de zinco mostradas na tabela 8, pág. 58 indicam resultados das concentrações maiores para a NBR 10005 em relação às demais normas em batelada e para a norma holandesa. Da mesma forma que para o Cu^{2+} , a norma brasileira se apresenta diferente das demais normas, no que diz respeito ao comportamento de lixiviação do Zn^{2+} .

A figura 38 mostra as fases encontradas nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 7343/ H_2O), segundo testes realizados por meio de DRX. Dentre elas, a gipsita, a silvita e a halita aparecem como parte desta composição química, por estarem dentro do limite de detecção da técnica de difração de raios X. As baixas concentrações dos demais metais nos extratos dos lixiviados (tabela 10, pág 93) explicam a ausência dos compostos no difratograma apresentado na figura 38.

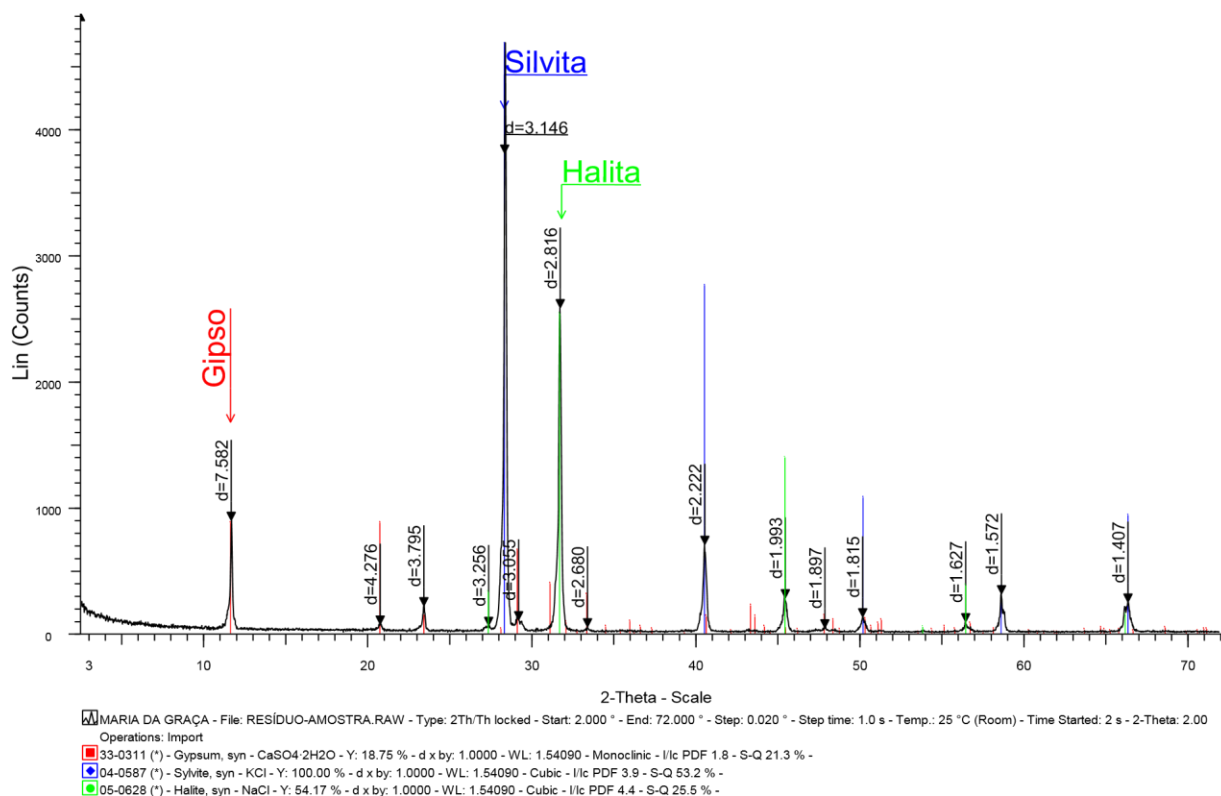


Figura 38 - Compostos existentes nos extratos básicos dos lixiviados - NEN 7343/H₂O.

Os gráficos que serão mostrados a seguir (figuras de 39 a 44) mostram a relação entre o tempo de lixiviação e a concentração dos metais a cada fração, segundo a NEN 7343 e a NEN 7343/H₂O, conforme tabela 10, pág. 93.

A figura 39 mostra a mobilidade do Cu, segundo a NEN 7343 (HNO₃, pH 4) e a NEN 7343 (H₂O), 500g de PAE. Estes gráficos foram obtidos ao contrário dos apresentados anteriormente, de forma não cumulativa, ou pontual.

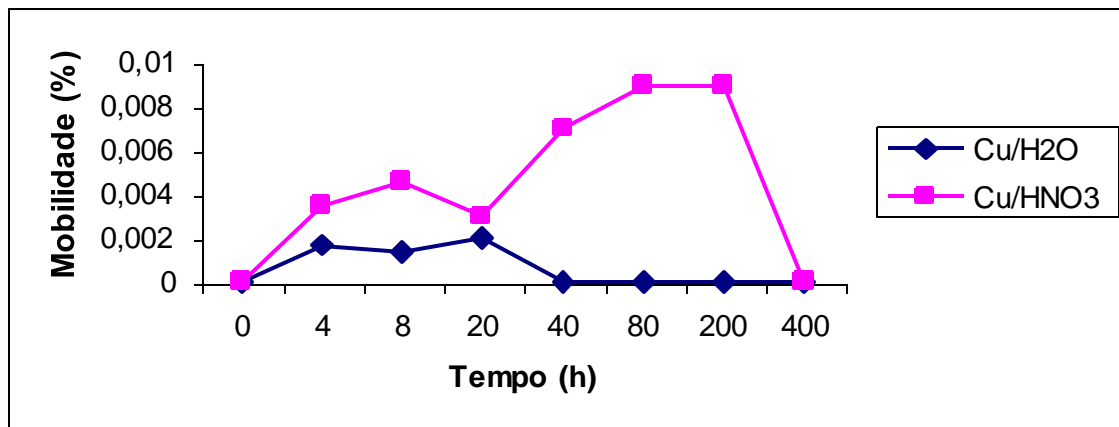


Figura 39 - Mobilidade do Cu em H₂O e solução de HNO₃ 10⁻⁴ M.

O Cu na figura 39 foi mais lixiviado com a solução lixivante de HNO₃, o que também é mostrado na tabela 10, pág. 93.

A figura 40 mostra a mobilidade do chumbo em água deionizada e em meio de ácido nítrico.

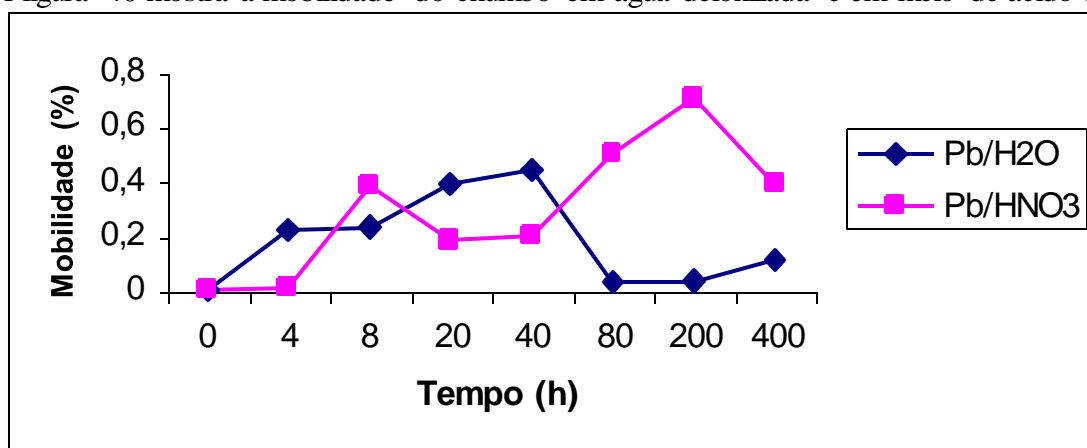


Figura 40 - Mobilidade do Pb²⁺ em H₂O e HNO₃.

O comportamento de lixiviação para os dois testes realizados pela NEN 7343 em relação a NEN 7343/H₂O, mostrou comportamento de lixiviação semelhante do Pb, ver tabela 10.

A figura 41 mostra a mobilidade do cromo em água deionizada e em meio de ácido nítrico.

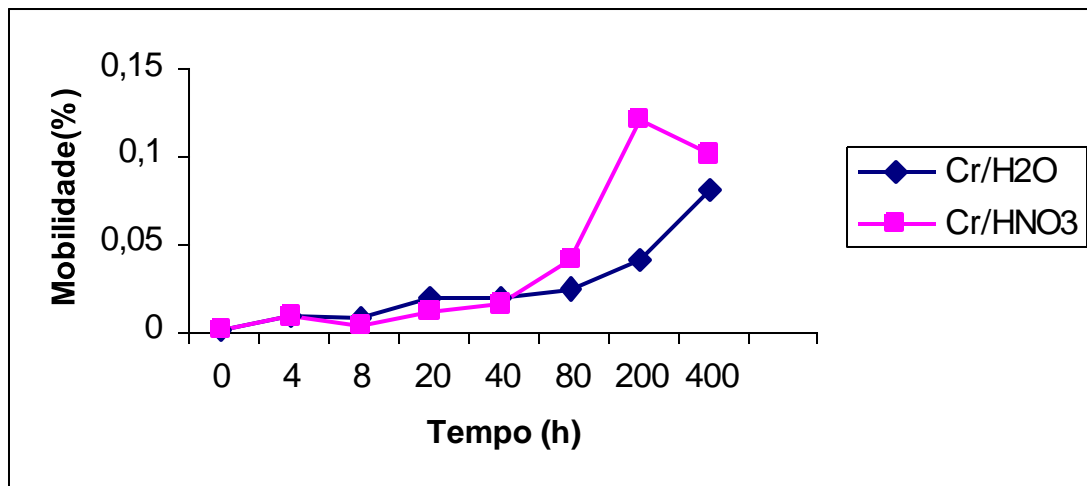


Figura 41 - Mobilidade do Cr em H₂O e solução de HNO₃ 10⁻⁴ M.

O cromo mostrou comportamento de lixiviação em testes de coluna, NEN 7343 e NEN 7343/H₂O, com dados das concentrações pouco maiores em meio de HNO₃ 10⁻⁴ M do que na H₂O. Isso pode ser explicado pelo fato da solução de HNO₃ ser diluída a ponto de estabilizar valores de pH nos frascos de coleta em torno de 12 para todos esses extratos.

A figura 42 mostra a mobilidade do Mn em água deionizada e em meio de HNO₃.

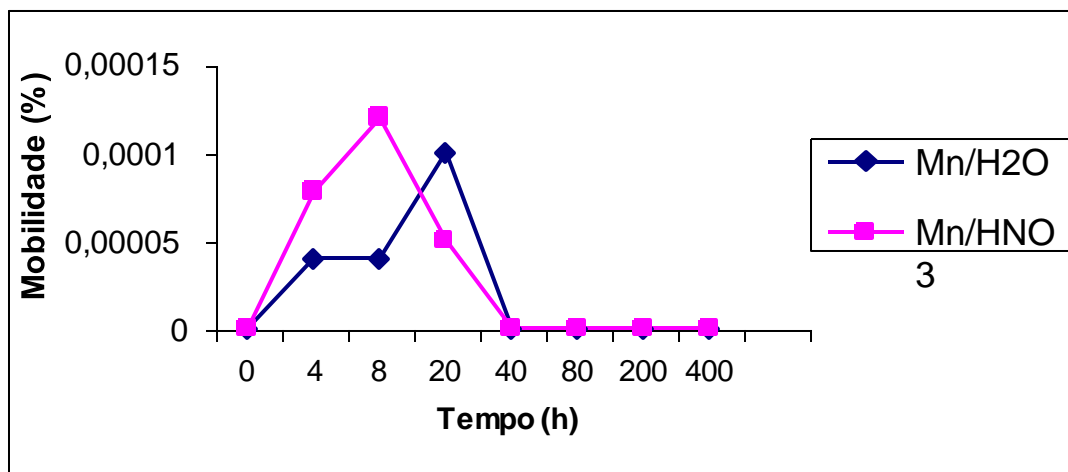


Figura 42 - Mobilidade do Mn em H₂O e solução de HNO₃ 10⁻⁴ M.

Para o Mn, o comportamento de lixiviação foi semelhante na NEN 7343 e NEN 7343/H₂O, como pode ser visto na figura 42 e tabela 10, pág. 93.

A figura 43 mostra a mobilidade do cádmio em água deionizada e em meio de ácido nítrico.

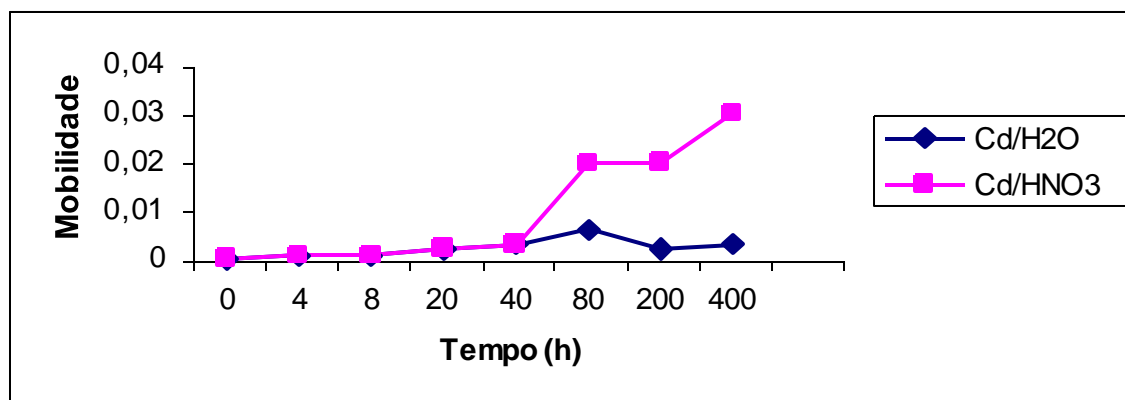


Figura 43 - Mobilidade do Cd em H₂O e solução de HNO₃ 10⁻⁴ M

O comportamento de dissolução do Cd, maior em meio ácido que em meio alcalino, é perfeitamente comprovado na literatura, pelos diagramas de Pourbaix (1963) e Sloop (1997). As figuras 22 e 23, páginas 82 e 83, assim como a figura 43, ilustram este comportamento da maior mobilidade do Cd em pH menores (pH 12) como é o caso apresentado na tabela 10, pág. 93.

A figura 44 mostra a mobilidade do Zinco em água deionizada e em meio de ácido nítrico.

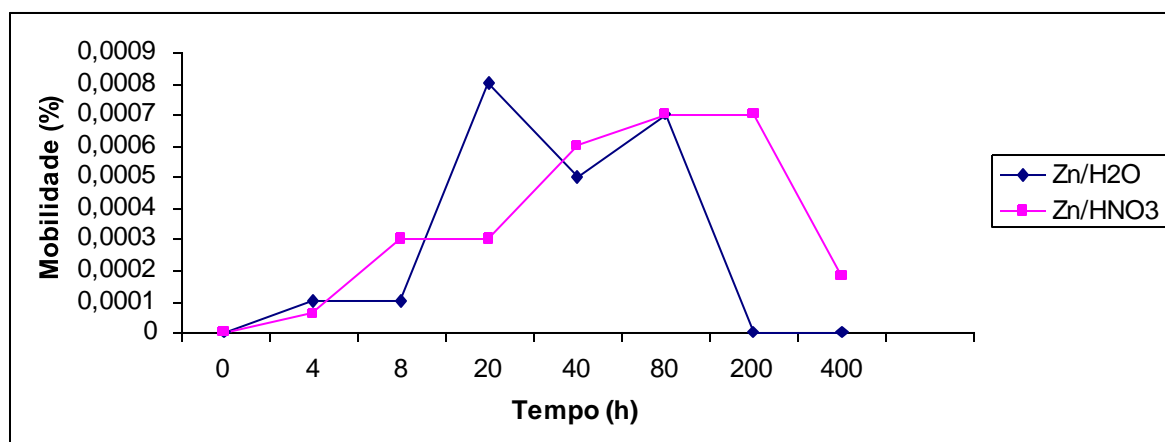


Figura 44 - Mobilidade do Zn em H₂O e solução de HNO₃ 10⁻⁴ M.

O comportamento de lixiviação do Zn pode ser visto na figura 44. Pode-se perceber que as diferenças no comportamento de lixiviação do Zn na água e em solução de ácido nítrico é compensada entre as frações.

Pode-se perceber a lixiviação mais agressiva em solução de HNO_3 sobre a água para os mesmos metais contidos no PAE com exceção do Mn, embora as medidas de pH nestes testes permaneçam numa mesma faixa dentro da escala de pH, (tabela 10, pág. 93).

A seguir a comparação entre as mobilidades dos metais nas normas Francesa e Holandesa foi verificada. Para tanto, foram consideradas as mesmas massas nos testes, (100g). O lixiviante empregado para ambos foi a água deionizada. A norma francesa levou 56 horas de lixiviação. Foram considerados tempos de 80 horas de lixiviação para norma holandesa.

Tabela 11 - Comparação entre as mobilidades dos metais (%): Normas francesa (56 horas) e holandesa com água, (80 horas), 100g de amostra para 1L de lixiviante.

Mobilidade dos metais (%)	X31-210	NEN7343/H ₂ O
Cu	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
Zn	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Pb	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
Cd	$3,0 \cdot 10^{-2}$	ND
Mn	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$
Cr	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Cr ⁶⁺	*	$1,7 \cdot 10^{-3}$

ND - Não detectado * Para norma francesa os testes qualitativos (Standards Methods) foram positivos para o Cr⁶⁺.

A tabela 11 mostra valores de mobilidades superiores para os metais que seguem o mecanismo ditado pela norma francesa (batelada), para 56 horas de lixiviações sucessivas, em relação a NEN 7343 com lixiviação de 80 horas.

No tempo de 80 horas de lixiviação os valores de mobilidade do Pb foram inferiores aos da norma francesa, embora da norma NEN 7343/H₂O ter lixiviado 24 horas a mais que à francesa.

Por outro lado, as análises de cálcio nos extratos dos lixiviados indicaram a relação com a lixiviação do Pb em meios alcalinos, (ver tabela 10, pág. 93).

A medida que diminuiu a concentração de cálcio nos extratos básicos dos lixiviados, diminuiu as concentrações do Pb. Isso pode ser visto em Plane (1974).

O fato da norma francesa ter lixiviado maiores quantidades dos mesmos metais, com o mesmo lixiviante, em menos tempo de lixiviação, torna clara a super-estimação das lixiviações em batelada. O inevitável alcance da saturação do meio pelos metais dissolvidos (confinamento do sólido e líquido no agitador de Wagner) leva a resultados das concentrações maiores para os metais nos extratos dos lixiviados em relação ao mecanismo dinâmico (coluna).

A norma NEN 7343, por ter mecanismo dinâmico de lixiviação em um sistema contínuo de extração, simula o que acontece com a chuva quando esta entra em contato com o resíduo. Esse fato levou a estudar de forma exclusiva a NEN 7343 nas várias situações de lixiviação, alternando os lixivantes e massas do resíduo.

O estudo que segue baseia-se em testes de coluna utilizando como lixiviante o ácido acético (pH em torno de 4). O objetivo foi de comparar as mobilidades entre as normas brasileira e holandesa.

A tabela 12 mostra as concentrações dos metais nas normas brasileira e holandesa (CH_3COOH), ambas com 100g de resíduo sólido em tempo de aproximadamente 24 horas. Os valores de pH finais, para a NEN 7343, foram superiores à 12. O pH do ácido acético empregado como lixiviante nos testes, segundo a NEN 7343, foi em torno de 4.

Tabela 12 - Comparação entre as concentrações dos metais nas normas brasileira e holandesa, (mg.kg^{-1}), 100g de PAE, 24 horas de lixiviação, ácido acético.

Concentração dos metais	NBR 10005 pH 5,8	NEN7343 (ácido acético) pH 12,5
Cu	3,6	0,07
Zn	2800	3,8
Pb	41	74
Cd	9,6	-
Mn	34	0,03
Cr	0,12	1,9
Cr^{6+}	*	1,8

ND - Não detectado * Para a NBR 10005 os testes qualitativos para o Cr^{6+} (Standards Methods) foram negativos. Significa que todo cromo que se encontra em solução está na forma de Cr^{3+}

A tabela 12 mostra as baixas concentrações dos metais (NEN 7343/ CH_3COOH) em relação às encontradas na NBR 10005, com exceção do Pb. As baixas concentrações dos metais dificultam a detecção dos compostos de Cr, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd nos difratogramas mostrados dos extratos dos lixiviados secos, (figura 45). O procedimento de filtrar com milipore retém os compostos que estão na forma sólida, (precipitados).

É importante salientar que nas condições dos ensaios da NEN 7343 (CH_3COOH) e a NEN 7343 (H_2O), todo cromo dissolvido nos extratos básicos dos lixiviados está na forma de Cr^{6+} .

A figura 45 mostra os compostos existentes nos extratos básicos dos lixiviados da NEN 7343/ CH_3COOH .

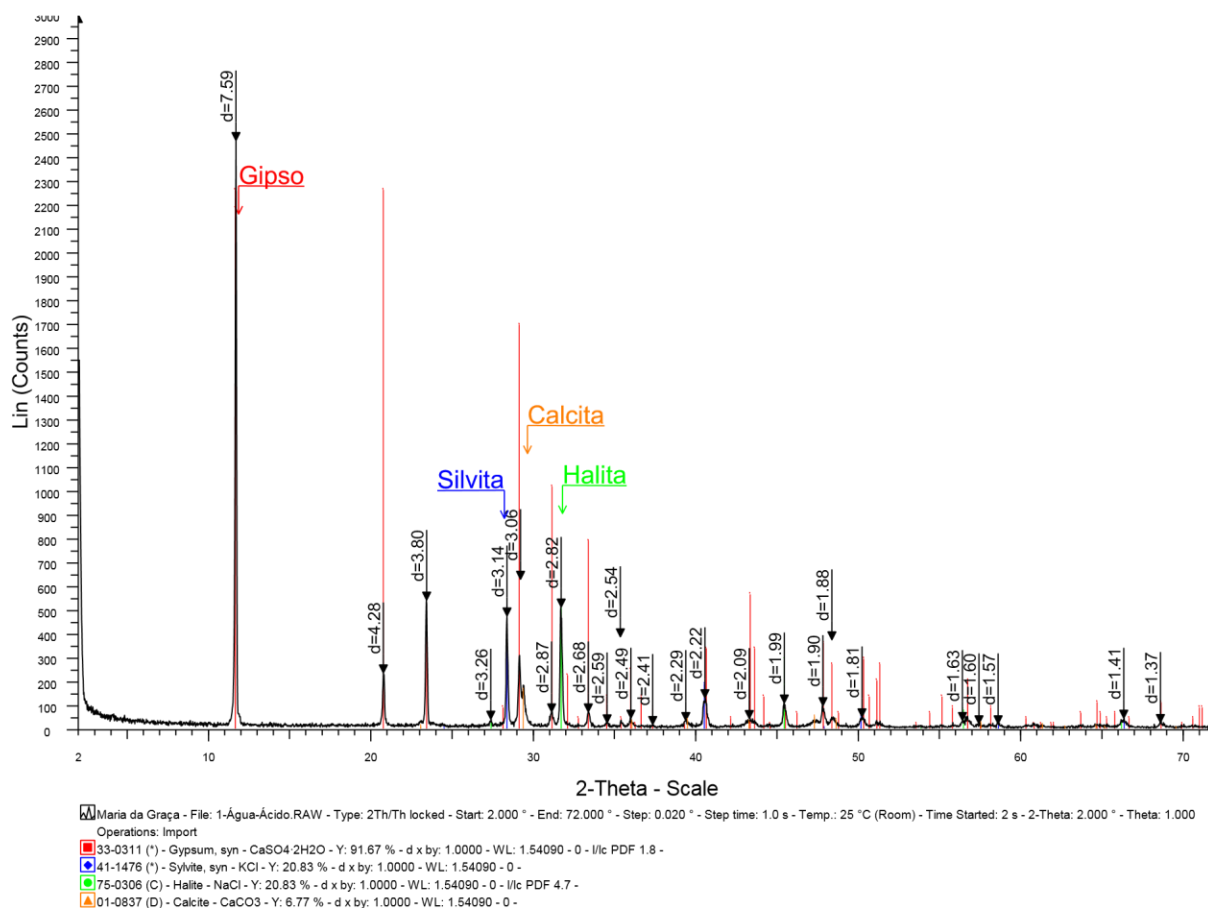


Figura 45 - Representação dos compostos nos extratos básicos dos lixiviados na NEN 7343/CH₃COOH

Os compostos do Pb e Cr, formados nos extratos desses lixiviados, são mostrados por meio do programa Hydra-medusa, nas figuras 46 e 47. Esse procedimento foi adotado somente para o Pb e Cr, porque esses são os metais que conferem ao PAE o caráter tóxico, segundo a legislação brasileira NBR 10004 e porque o Cd não lixiviou nessas condições dos testes.

A figura 46 mostra a formação de compostos de Pb nas condições dos testes da NEN 7343/CH₃COOH. O composto molecular Pb(OH)₂ (c) é quem confirma a baixa lixiviabilidade do Pb para este meio, devida a sua estrutura cristalina nestes extratos de lixiviado. Além das baixas concentrações de compostos iônicos de Pb existentes nessas condições dos testes, em pH 12,5 o íon Pb²⁺ está ausente nestes extratos básicos de lixiviados.

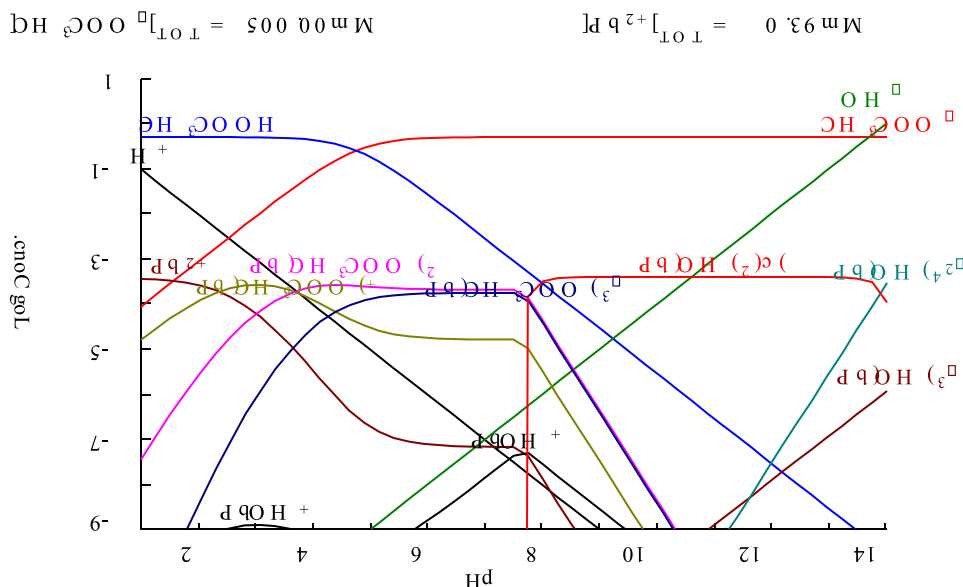


Figura 46 - Compostos de Pb formados nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 7343/CH₃COOH). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

O estudo da formação dos compostos nas lixiviações em determinados valores de pH dos meios adquirem relevância por meio das comparações entre as figuras 17, (página 75) e 46, representantes do comportamento de lixiviação do Pb em pH 5,8 e pH >12,5, respectivamente. Ambos os testes foram realizados em meios de ácido acético, em intervalos de tempos iguais a 24 horas de lixiviação.

As concentrações totais de Pb em pH ácido (figura 17, pág. 75) foram menores das que as observadas na figura 46, porém a forma de como o Pb mostrou-se combinado nos diferentes compostos, assim como a presença do íon Pb^{2+} na norma brasileira, trouxeram a certeza de maiores danos ao meio ambiente, por estarem estes compostos disponíveis no meio. Por outro lado, o estudo das concentrações dos metais, como única forma de mostrar o real comportamento de lixiviação, é incompleto. Pela NBR 10005 (figura 17), a presença do íon Pb^{2+} disponível naqueles meios, nos valores de pH 5,8, confere a periculosidade do PAE. Em contrapartida, a ausência de Pb^{2+} nos extratos dos lixiviados dos testes em coluna (pH >12,5) e a presença em quantidades superiores de outra espécie de Pb, na forma sólida, como no composto $Pb(OH)_2$ (c), cristalino, inviabiliza, nessas condições a solubilização do Pb para o meio.

Esse exemplo indica que as técnicas analíticas empregadas para a detecção das concentrações totais dos metais nos extratos dos lixiviados, por dissociarem na chama, tanto compostos moleculares como iônicos, superestimam os resultados de lixiviação dos elementos nos extratos dos lixiviados e não retratam o real comportamento de mobilidade dos elementos nos extratos. O estudo das espécies químicas nos extratos dos lixiviados, além do das concentrações dos metais, leva a monitoramentos ambientais mais precisos.

A figura 47 mostra os compostos de cromo formados nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 7343/CH₃COOH).

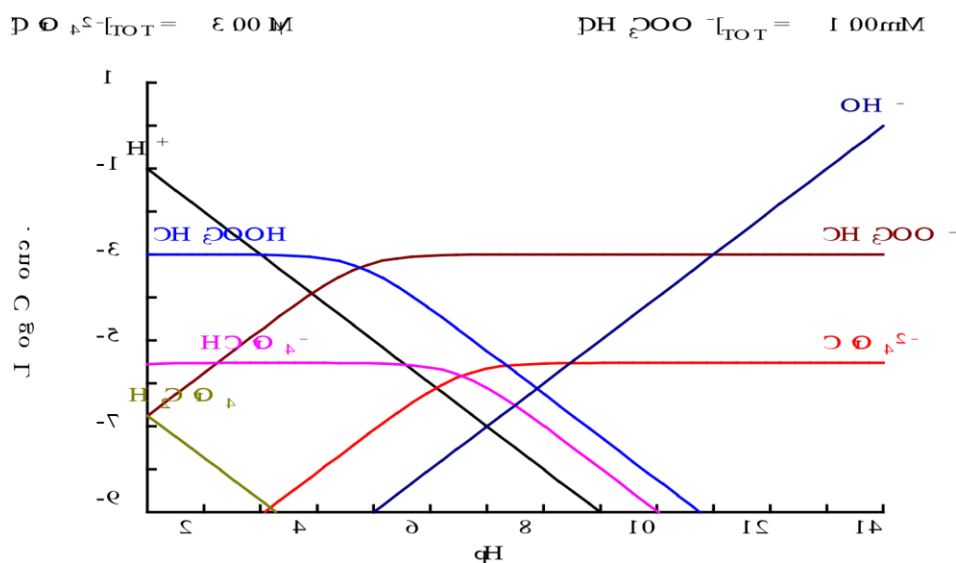


Figura 47 - Compostos de CrO₄²⁻ formados nos extratos básicos dos lixiviados (NEN 73/CH₃COOH). Representação obtida pelo programa Hydra-Medusa.

A figura 47 mostra a presença do cromato, em pH 12,5, porém pode-se perceber as baixas concentrações de cromato, $3,16 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ nessas condições experimentais de lixiviação.

Pode-se perceber as semelhanças entre as mobilidades dos metais na norma NEN 7343 (H₂O) e NEN 7343 (CH₃COOH), assim como para a NEN 7343 e NEN 7343 (500g de PAE /H₂O), porém as mobilidades demonstradas pela NBR10005 foram superiores às das demais normas, (verificar esse comportamento na tabela 13).

Tabela 13 - Mobilidades dos metais nas normas NEN 7343 e modificadas e a brasileira, (%).

Mob. (%)	NEN7343 NO ₃ ⁻ 510g/400h.	NEN 7343 H ₂ O 500g/400h	NEN 7343 H ₂ O 100g/80h	NEN7343 CH ₃ COOH 100g/400h	NBR 10005 100g /24 h
Cu	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,13
Zn	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	22,7
Pb	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,56
Cd	ND	ND	ND	ND	51,2
Mn	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	2,42
Cr	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

A norma brasileira da mesma forma que à francesa, mostrou valores maiores de concentrações que as da NEN 7343, para os metais estudados.

Esses comportamentos de lixiviação, ditados pelas normas por batelada, levam a crer que resultados superestimados provêm desses ensaios, o que torna as normas de lixiviação, por meio de coluna, mais representativas.

A tentativa de simular o real comportamento das lixiviações dentro do laboratório fez com que a escolha da norma holandesa, NEN 7343 com água deionizada usada como lixivante, fosse uma sugestão para monitoramentos ambientais, já que o uso do ácido acético como lixivante mostrou resultados de mobilidades semelhantes aos obtidos com a água. A massa de 500g de PAE é a medida adotada. O tempo de 400 horas é o suficiente para alcançar a estabilidade no comportamento de lixiviação dos constituintes do PAE estudados na presente pesquisa, pelo fato das lixiviações dos metais estabilizarem nesse tempo.

A NBR 10004 (1987), norma complementar da NBR 10005 (1987), classifica como resíduo perigoso o PAE, devido às presenças do Pb e Cd. Entretanto, a EPA classifica um resíduo como perigoso, Hazardous and Solid Waste Amendments (HSWA), instituído em 1984, quando a concentração máxima dos elementos for: Cd, $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (D006);

Cr, 5.0 mg.L⁻¹ (D007); Pb, 5.0 mg.L⁻¹ (D008). Ambas legislações, NBR 10004 (Brasileira) e US EPA, (Estados Unidos), apresentam os mesmos elementos e mesmas concentrações para classificação deste tipo de resíduo, PAE. A reforma da NBR 10005, em vigor em 30/11/2004 sofreu alterações de acordo com a norma norte americana. Segundo a Regulamentação Alemã, os parâmetros são: Pb, (D4.06), ≤ 2 mg.L⁻¹; Cd (D4.07), ≤ 0.5 mg.L⁻¹; Cr ⁺⁶, (D4.08), ≤ 0.5 mg.L⁻¹; Cu, (D4.09), ≤ 10 mg.L⁻¹; Zn, (D4.12), ≤ 10 mg.L⁻¹, que mostram outros metais além dos apresentados nas normas brasileira e norte americana, além de outras concentrações.

A NEN 7343 não apresenta parâmetros limites (legislação) para os monitoramentos ambientais.

Estes dados mostram falta de uniformidade nas normas e referências (legislações) na classificação dos resíduos sólidos. Portanto, a necessidade desse estudo, o cruzamento das normas adquire, aqui maior relevância.

6 CONCLUSÕES

Com relação aos parâmetros estudados nos processos de lixiviação por batelada, pôde-se concluir que:

Os extratos ácidos dos lixiviados (NBR 10.005) mostraram maiores lixiviações dos metais em relação aos extratos básicos (normas francesa, alemã, japonesa e norte-americana modificada) com exceção do cromo.

Os valores de pH dos meios para esses testes são determinantes para dividir a mobilidade dos metais em 2 grupos: (1) NBR10.005 e (2) normas européias, japonesa e norte americana modificada.

Os lixiviantes são fatores importantes na determinação do comportamento da mobilidade dos metais nas soluções, para determinação das reações químicas obtidas por meio do programa Hydra-Medusa.

A troca do ácido acético, usado como lixiviante na norma brasileira, pela água deionizada, nas normas francesa, alemã, japonesa e norte-americana modificada, conduz para resultados diferentes o comportamento de lixiviação dos metais.

O tempo de lixiviação não mostrou uma relação diretamente proporcional com a extração dos metais. A norma japonesa (16 horas de lixiviação) mostrou valores semelhantes de lixiviação dos metais, em relação aos obtidos por meio das outras normas, (24 e 56 horas).

A razão L/S não influenciou consideravelmente no comportamento de lixiviação. A norma americana modificada razãoL/S 20L/kg para 10L/kg, referentes às normas francesa, alemã, japonesa, mostrou a mesma tendência comportamental de lixiviação para esses metais.

Os difratogramas indicam a veracidade das tendências comportamentais de lixiviação dos metais obtidos por meio da absorção atômica e por meio de diagramas obtidos no programa Hydra-Medusa.

Na ordem decrescente de lixiviação dos metais, segundo a norma brasileira, tem-se: Zn>Pb>Mn>Cd>Fe>Cu>Cr.

Segundo normas francesa, japonesa, alemã, norte-americana modificada, tem-se: Pb>Cr>Zn>Mn, Cu>Cd.

Com relação às trocas de mecanismos de batelada para coluna, pôde-se concluir que:

Os estudos dos mecanismos das normas por batelada, que alcançam a saturação dos meios pelos constituintes, e as colunas, em um mecanismo dinâmico, mostraram comportamentos de lixiviação diferenciados para os mesmos metais.

A lixiviação de metais no PAE, com a troca de mecanismo de batelada para de coluna, independe do pH dos meios. Os mesmos valores de pH dos meios, em ambos processos de lixiviação, por meio de batelada e de coluna, conduziram o comportamento de mobilidade dos metais para distintos resultados. As normas francesa e holandesa podem permitir essa conclusão.

É confirmada a importância do estudo das reações químicas e formação de compostos para a elucidação do comportamento de lixiviação dos metais no PAE. Como exemplo cita-se a lixiviação do Pb com ácido acético para ambas normas brasileira e holandesa (modificada) podem mostrar este comportamento.

Os compostos obtidos pelo programa Hydra-Medusa e suas correspondentes constantes de equilíbrio de formação complementam o estudo do real comportamento de lixiviação de metais no PAE, obtidos por meio do absorção atômica e mostrados pelos difratogramas.

Os diferentes resultados das concentrações dos metais, segundo as diferentes normas de lixiviação, por batelada e em relação a coluna, dividiu o comportamento da mobilidade dos metais em três grupos: (1)-NBR 10.005; (2)- Francesa, Japonesa, Alemã e Norte-Americana modificada e (3)- NEN 7343.

Os elementos que determinaram a periculosidade do PAE, com base na legislação brasileira foram Pb e o Cd.

Segundo as normas Francesa, Alemã, Japonesa e Norte-Americana modificada, os elementos preocupantes foram: Pb e Cr (resultados comparados com a legislação Brasileira, NBR 10004 e legislações alemã e norte-americana).

Os testes realizados segundo a NEN 7343 indicaram a baixa mobilidade dos metais em relação às demais normas por batelada.

A ordem decrescente de lixiviação dos metais segundo a NEN 7343 mostra: Pb>Cr>Zn>Mn>Cu>Cd.

Os estudos desenvolvidos na presente pesquisa mostram a falta de coerência nos comportamentos das mobilidades desses metais, e principalmente em relação a norma brasileira. Esse fato propõe, entre todas as técnicas, o uso da coluna projetada na pesquisa e o uso da água deionizada como lixiviante.

O estudo dessas lixiviações e desses mecanismos permitiu mostrar as divergências existentes nos comportamentos de lixiviação desses metais no PAE, segundo as normas brasileira e internacionais de lixiviação disponíveis.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar técnicas para concentrar os metais no PAE e nos extratos dos lixiviados, a fim de detectar por meio de DRX, os compostos menores formados e/ou estudá-los por meio de outras técnicas analíticas instrumentais.
- Projetar colunas transparentes a fim de facilitar os estudos dos caminhos preferenciais realizados pelos lixiviantes e metais nos extratos dos lixiviados.
- Fazer testes de lixiviação do PAE no meio ambiente.
- Estudar a lixiviação do PAE em coluna usando a água da chuva.
- Estudar a lixiviação dos metais no PAE , usado como "filling" em diferentes solos.
- Avaliar a saturação de testes de batelada: 20,40, 60 min., etc...
- Avaliar a interação dos metais nos extratos dos lixiviados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS Z., MOGHADDAM P. A., STEENARI M.- B. Release of salts from municipal solid waste combustion residues. **Waste Management** 23 (2003) 15 p.

ALDRICH, J. R.: **Effects of pH and Proportioning of Ferrous and Sulfide Reduction Chemicals on Electroplating Waste Treatment Sludge Production.** In: Industrial Waste Conference, 39., Purdue University, 1985. pp. 99-112.

ALTUNDOGAN, S.H.; BOYRAZLI M.; TUMEN F.; A study on the sulfuric acid of cooper converter slag in the presence of dichromate. **Minerals Engineering** 17(2004)p. 465-467.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; American Water Wastes Association; Water Pollution Control Federation. Colorimetric method. In: Standard methods for the examination of water and Wastewater. 60ed.. Washington, D. C. : 1985. P. 201-204. 312B

ANTREKOWITSCH J. e ANTREKOWITSCH H. Hydrometallurgically Recovering Zinc from Electric Arc Furnace Dusts. JOM, December 2001, p. 26-28

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004**: resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10005**: lixiviação de resíduos – Procedimentos. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALIZATION (1988): AFNOR – Dechets: Essai de lixiviation X31-210, AFNOR T9ST, Pris, France.

BARNA R., RETHY Z., IMYIM A., PERRODIN Y., MOSZKOWICZ P., BARNA-TIRUTA L. Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration Part1. Phisico-chemical characterisation and modelling of the source term. **Waste Management 20 (2000) p.741-750.**

BARNA R., RETHY Z., IMYIM A., PERRODIN Y., MOSZKOWICZ P., BARNA-TIRUTA L. Environmental behaviour of a construction made of a mixture of hydraulic binders and air pollution control residues from municipal solid waste incineration. Part 2. Simulation tests and validation of the source term modelling. **Waste Management 20 (2000) P.751-759.**

BELEVI H., AGUSTONI-PHAN N. and BACCINI P. Influence of organic carbon on the long-term behaviour of bottom ash monofills. Proceedings Sardinia 1993. **Fourth International Landfill Symposium.** S. Marguarita di Pula, Cagliari, Italy, 11-15 October 1993, 2165-2173.

BHAT N. P., GHOSH K. D., DESAI M. V. M. Immobilisation of beryllium in solid waste (red-mud) by fixation and vitrification. **Waste Management 22 (2002) 549-556.**

BOZKURT S., MORENO L., NERETNIEKS I. Long-term processes in waste deposits. **The Science of Total Environmental 250 (2000) p.101-121.**

BREHM, F. A. Adição de Óxido de Zinco (ZnO) em Pastas de Cimento visando Viabilizar a Reciclagem de Pós de Aciaria Elétrica (PAE) na Construção Civil. Porto Alegre 2004. Tese de Doutorado - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio grande do Sul, 2004.

BUCHHOLZ, B.A. e LANDSBERGER, S. , “Leaching dynamics studies of municipal solid waste incinerator ash, “ **Journal of Environmental Science and Health**” 1995, 45, 579-590.

CAI Z., CHEN D., LUNDTORP K., CHRISTENSEN H. T. Evidence of Al-Cr interactions affecting Cr-leaching from waste incineration ashes. **Waste Management** 23 (2003) p.89-95.

CHANDLER, A. J. , EIGHMY, HARTLEN J., HJELMAR , O., KOSSAN D. S., SAWELL S. E, SLOOT H. A. van der & VEHLLOW J.(1994): An International Perspective on Characterization and Management of Residues from Municipal Solid Waste Incineration. Summary Report prepared by International Ash Working Group (IAWG).

CHANG E.E., CHIANG C. P., LU H. P., KO W. Y. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods. **Chemosphere** 45 (2001) p.91-99.

CHEESEMAN R.C., SOLLARS J. C., McENTEE S. Properties, microstructure and leaching sintered sewage sludge ash. **Resources, Conservation and Recycling** (2003) p.1-14.

CHOI K.-S., LEE S., SONG K.-Y., MOON S.- H. Leaching characteristics of selected Korean fly ashes and its implications for the groundwater composition near the ash disposal mound. **Fuel** 81 (2002) p. 1083-1090.

CICCU R., GHIANI M., SERCI A., FADDA S., PERETTI R., ZUCCA A. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. **Minerals Engineering** 16 (2003) p.187-192.

CIOFFIR., LAVORGNA M., SANTORO L. Environmental and technological effectiveness of process for the stabilization of a galvanic sludge. **Journal of Hazardous Materials B** 89 (2002) p. 165-175.

CRANK J. **The Mathematics of Diffusion**. Clarendon Press, Oxford U.K.,1975.

DOYE I., DUCHESNE J. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. **Applied Geochemistry** 18 (2003) p.1197-1213.

ENELL A.; REICHENBERG F.; WARFVINGE P.; EWALD G., A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. **Chemosphere**, 54(2004) p.707-715.

ENVIRONMENT CANADA, 1990. Compendium of leaching tests. Environmental Protection Series. Report EPS 3/HA/7.ano

ENVIRONMENTAL AGENCY JAPANASE: JST-1346 - Leaching Test Methods for waste Landfill Publicaty: n. 13.

ESPINOSA R. C. D., TENÓRIO S. A., J. Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. **Resources, Conservation and Recycling** 31 (2000) p.71-82.

EUROPEAN COMMISSION. Technologies for Sustainable Development. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel, Seville, mar. 2000.

FALLMAN, A Proceedings of the International Seminar on Leach Tests; Swedish Geotechnical Institute and Swedish Environmental Protection Agency : Solna, Sweden, 1990; Vol. 45, p 580.

FELMY A.R., GIRVIN D. C., and JENNE E. A. MINTEQ – A Computer program for calculating Aqueous Geochemical equilibria, EPA-600/3-840,32, U.S. **Environmental Protection Agency**, Athens, 1984.

GEELHOED S. JEANINE, MEEUSSEN L.C., HILLIER S., LUMSDON G. DAVID , THOMAS P. RHODRI, FARMER G. JOHN, PATERSON EDWARD Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 66, N. 22, pp. 3927-3942, 2002.

GERVAIS C., OUKI K. S. Performance study of cementitious systems containing zeolite and fume: effects of four metal nitrates on the setting time, strength and leaching characteristics. **Journal of Hazardous Materials B** 93 (2002) p.187-200.

GOMEZ A., LEJEUNE **Comparison of the physical and chemical properties of humic acids extracted from a podzolic soil and a mature city refuse compost.** In: Compost: Production, Quality and Use. Edited by M. de Bertoldi, M. P. Feranti. P. L'Hermite and F. Zucconi. 1986.

GRUEBEL, K. A., DAVIS A., J. A and LECKIE J. O (1998): The Feasibility of using sequential extraction techniques for arsenic and selenium in soils and sediments. **Journal of the Soil Science Society of America** 51, 390-397. R. N. J

HARRIS, C.D. **Análise Química Quantitativa** Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001. 862p.

HECK, N.C.; WEBER, J. V. V.; COSTA, Jr. M. I. Caracterização Mineralógica do Resíduo da Lixiviação de poeira da Aciaria Elétrica. In: **Congresso Anual da ABM 55**. 2000, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, ABM, 2000.^a P. 2669.

HECK, N.C.; WEBER, J.V.V. Comportamento da Poeira da Aciaria Elétrica Em Meio Aquoso Com Diferentes pHs. In: **Congresso Anual da ABM 55**. 2000, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, ABM, 2000.^b P. 2686 .

HECK, N.C.; WEBER, J.V.V. Comportamento Termodinâmico do PAE em água – Uma Simulação. In: **Congresso Anual da ABM 57** . 2001, São Paulo. Anais...São Paulo, ABM, 2001 p. 22-25.

HECK, N.C **Utilização do software FactSage na elucidação dos compostos de Cromo nas faixas ácidas e básicas de pH** □ Mensagem Pessoal□. 2005.

HERCK VAN P., VANDECASTEELE C. Evaluation of the use a sequential extraction procedure for the characterization and treatment of metal containing solid waste. **Waste Management** 21 (2001) p.685-694.

HILL R. A, DAWSON R. A., MUNDY M. Utilisation of aggregate materials in road construction and bulk fill. **Resources, Conservation and Recycling**. 32 (2001) p.305- 320.

HJELMER, O. and TROBERG R. (1995): Vejlechning ivalg og fortolkning of udvaskningstests for offaldsmatermaterialer. N T Techn. Report 272, Nordetest, Esbo, Finland.

HOCKLEY D.E. and SLOOT, H. A van der Long-term process in a stabilized waste block exposed to seawater. **Environmental Science and Technology**. 25, 1991. p.1408- 1414.

HOCKLEY D.E., SLOOT H. A. van der and WIJKSTRA J. Waste – Soil Interferences. ECN-R-92-003. 1992.

HUBER J. C., PATISSON F., ROCABOIS P., BIRAT J. P., ABLITZER D., Sommeands to reduce emissions and improve the recovery of electric arc furnace dust by controlling the formation mechanisms. In: GLOBAL SYMPOSIUM RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 2, 1999, p. 1483-1491.

IAWG, A. J. CHANDLER, A. J., EIGHMY T. T., HARTLEN J., HJELMAR O., KOSSON D.S., SAWELL S. E., SLOOT H. A. van der, J. VEHLW J. International Ash Working Group: Treatise on Municipal Solid Waste Incinerator Residues. Elsevier, **Studies in Environmental Science 67**, Amsterdam, 1997.

IDRIS A., SAED K. Characteristics of slag produced from incinerated hospital waste. **Journal of Hazardous Materials B 93** (2002) p.201-208.

INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. Anuário Estatístico da Indústria Siderúrgica Brasileira-2001. Rio de Janeiro, 2002. 20 p.

INTERNATIONAL IRON AND STEEL INSTITUTE. The management of steel plant ferruginous by-products. Brussels: 1994. 62p.

INYANG I. H., OGUNRO O.V., HOOPER F. Simplified calculation of maximum allowable contaminant concentration in waste-amended construction materials. **Resources, Conservation and Recycling** (2002) 1-14

IRENA TWARDOWSKA, JADWIGA SZCZEPANSKA, Elsevier, **The Science of the Total Environment** 285 (2002) 29-51

ISEGHEM V. P., VALCKE E., LODDING A. In situ testing of the chemical durability of vitrified high-level waste in a Boom Clay formation in Belgium: discussion of recent data and concept of a new test. **Journal of Nuclear Materials** 298 (2001) p. 86-94.

JACKSON, D. R.; BISSON, D. L. , Comparison Of Laboratory Batch Methods And Large Columns For Evaluating Leachate From Monofilled Solid-Wastes. **Journal Of The Air & Waste Management Association**, 40 (11): 1514-1521. November, 1990.

JIANG, T.; YANG Y.; HUANG Z.; ZHANG B.; QIU G., Leaching kinetics of pyrolusite from manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide. **Hidrometallurgy**, 72 (2004) p.129-138.

JOHN M. V., ZORDAN E. S. Research & development methodology for recycling residues as building materials-a proposal. **Waste Management** 21 (2001) p.213-219.

KARAMANOV A., PELINO M., HREGLICH A. Sintered glass-ceramics from Municipal Solid Waste-incinerator fly ashes-part I: the influence of the heating rate on the sintercrystallisation. **Journal of the European Ceramic Society** 23 (2003) p.827-832.

KELEBEK S.; YÖRÜK S.; DAVIS B., Characterization of basic oxygen furnace dust and Zinc removal by acid leaching. **Minerals Engineering** 17(2004) p.285-291.

KERSCH C.; ORTIZ P.S.; WOERLEE F. G.; WITKAMP J.G. Leachability of metals from fly ash: leaching tests before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants.

Hidrometallurgy 72 (2004) p.119-127.

KIRK W. D., CHAN Y. C. C., MARSH H. Chromium behaviour during thermal treatment of MSW fly ash. **Journal of Hazardous Materials B** 90 (2002) p.39-49.

KJELDSSEN P., BARLAZ A. M., ROOKER P. A., BAUN A., LEDIN A., CHRISTENSEN H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 32 (4):297-336 (2002).

KYLEFORS K., ANDREAS L., LAGERKVIST A. A comparison of small-scale, pilot-scale and large-scale tests for predicting leaching behaviour of landfilled wastes. **Waste Management** 23 (2003) p.45-59.

LECLERC N., MEUX E., LECUIRE J.- M. Hidrometallurgical recovery of Zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitrioltriacetate anion and hexahidrated ferric chloride. **Journal of Hazardous materials B91** (2002) p. 257-270.

LEE D. J. – **Química Inorgânica não tão Concisa** São Paulo : Editora Edgar Blücher Ltda, 2003. 527p.

LI D. X., POON S. C., SUN H., LO C. M. I., KIRK W. D. Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials. **Journal of Hazardous Materials A** 82 (2001) p.215-230.

LUNDTORP K. , JENSEN L. D., SORENSEN A. M., MOSBAEK H., CHRISTENSEN H. On-site treatment and landfilling of MSWI air pollution control residues. **Journal of Hazardous Materials B** 97 (2003) p.59-70.

MACHADO L.S., RIBEIRO D. L., KIPERSTOK A., BOTELHO B. A. M., CARVALHO M. F. Diagnóstico Da Contaminação Por Metais Pesados Em Santo Amaro – BA. **Engenharia Sanitária e Ambiental** vol 9 (2004) p.140-155.

MCCARTY J. F. e ZACHARA J. M. Subsurface Transport Of Contaminants - Mobile Colloids In The Subsurface Environment May Alter The Transport Of Contaminants **Environmental Science & Technology**, 23 (5): 496-502. May 1989.

MOTZ H., GEISELER J. Products of steel slags an opportunity to save natural resources. **Waste Management** 21(2000) p.285-293.

NORMALIZATION INSTITUTE (1995): NEN 7343 - Leaching characteristic of solid (earth and stony) building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic constituents from granular materials with the column test. First edition February 1995. Netherlands.

NORMENAUSSCHUSS WASSERWEGE (Hg): DIN 38414 - Teil 4, Deutsche Einheitsverfahren Zur Wasser, Abwasser-und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sediment (Gruppe S): Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4), Oktober 1984, Deutschland.

PALENCIA I., ROMERO R., IGLESIAS N., CARRANZA F. Recycling EAF Dust Leaching Residue to the Furnace: A simulation Study. **JOM** , 1999, p.28-32.

PASSARIELO B., GIULIANO V., QUARESIMA S., BARBARO M., CAROLI S., FORTE G., CARELLI G., IAVICOLI I. Evaluation of the environmental contamination at an abandoned mining site. **Microchemical Journal** 73 (2002) p.245-250.

PELINO M., KARAMANOV A., PISCIELLA P., CRISUCCI S., ZONETTI D. Vitrification of electric arc furnace dusts. **Waste Management** 22 (2002) p. 945-949.

PEREIRA F. C., RODRIGUEZ- PIÑERO M., VALE J. Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash Analyses of the stabilization process. **Journal of Hazardous Materials B** 82 (2001) p.183-195.

PERRET D., CROVISIER L.-J., STILLE P., SHIELDS G., MÄDER U., ADVOCAT T., SCHENK K., CHARDONNENS M. Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour. **Applied Geochemistry** 18 (2003) p. 1165-1184.

PISCIELLA P., CRISUCCI S., KARAMANOV A., PELINO M., Chemical durability of glasses obtained by vitrification of industrial wastes. **Waste Management** 21 (2001) p.1-9.

POON S. Chi, CHEN Q. Zu, WAI O. A Flow-Through Leaching Model for Monolithic Chemically Stabilized/Solidified Hazardous Waste. **Journal of the Air & Waste Management Association**, 1999, 49, p.569-575.

POURBAIX M. **Atlas D'Équilibres Électrochimiques** 1963. p.266.

PUIGDOMENECH, I. Hydra-Medusa Computer Package. 1993.

RODRÍGUEZ, LÓPEZ, D. A.: Eluierung Von Bleischlacken. Tese de Doutorado. TU-Berlin, Alemanha, 1997. 135p.

RUSSEL J.B. **Química Geral** São Paulo: Mc Graw-Hill, 1982. 896p.

SÁINZ A., GRANDE A. J., TORRE DE LA L. M., RODAS-SÁNCHEZ D. Characterisation of sequential leachate discharges of mining waste rock dumps in the Tinto and Odiel rivers.

Journal of Environmental Management 64 (2002) p.345-353.

SANCHEZ F., GERVAIS C., GARRABRANTS C. A., BARNA R., KOSSON S. D.

Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent Wetting. **Waste Management** 22 (2002) p.249-260.

SANCHEZ F., MASSARY W. I., EIGHMY T., KOSSON S. D. Multi-regime transport model for leaching behaviour of heterogeneous porous materials. **Waste Management** 23 (2003) p.219-224.

SANCHEZ, J.C.D.; TEIXEIRA, E. C.; FERNANDES, I. D.; PESTANA, M. H. D.;

MACHADO, R. P.; Estudos da Concentração e da Mobilidade dos Elementos Metálicos nas Cinzas da Usina Termoeletrica de Candiota **Geochimica Brasiliensis.**, v. 8, n.1, p. 41-50, 1994.

SCHAEFER, C. E., ARANDS, R. R., VAN DER SLOOT, H. A. and KOSSON, D. S. Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils.

Journal of Contaminant Hydrology, Volume 20, Issues 1-2, November 1995, pp. 145-166.

SCHULTZ E., VAAJASAARI K., JOUTTI A., AHTIAINEN J. Toxicity of Industrial Wastes and Waste Leaching Test Eluates Containing Organic Compounds. **Ecotoxicology and Environmental Safety** 52 (2002) p.246-255.

SENANAYAKE G.; DAS K.G., A comparative study of leaching kinetics of limonitic laterite and synthetic iron oxides in sulfuric acid containing sulfur dioxide. **Hydrometallurgy** 72(2004) p.59-72.

SIENKO J. M., PLANE A. R., **Química**. 4ª ed. São Paulo, 1974. 448 p.

SLADEK C., GUSTIN S. M. Evaluation of sequential and selective extraction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste. **Applied Geochemistry** 18 (2003) p.567-576.

SLAVIM, W. Recent trends in analytical atomic absorption spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Volume 23, Issue 5, pp. 421-433, 1969.

SLOOT H. A. van der, COMANS R. N. J. and HJELMER O.: Similarities in the leaching behavior of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soil. **The Science of the Total Environment**, vol.178, pp.111-126,1996.

SLOOT H. A. van der, HOEDE D.. and COMANS R.N.J. The influence of reducing properties on leaching of elements from waste materials. In: WASCON 1994: Environmental aspects of construction with waste materials Eds. J.J.J.M. Goumans, H. A. van der Sloot and Th. G. Aalberts, Elsevier, Amsterdam, 1994, 483-490.

SLOOT VAN DER A. H., KOSSON S. D., HJELMAR O. Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. **Waste Management** 21 (2001) p.753-765.

SLOOT VAN DER A. H., HOEDE D., CRESSWELL F. J. D., BARTON R. J. Leaching behaviour of synthetic aggregates. **Waste Management** 21 (2001) p.221-228.

SLOOT VAN DER A., H. Characterization of the behaviour of concrete mortars and cementstabilized wastes with different wastes with different waste loading for long term environmental assessment. **Waste Management**, 22 (2002) p.181-186.

SLOOT, H.A. van der; HEASMAN L.; VAN DEN BERG, M. J. A. e QUEVAUVILLER, PH **Harmonization of Leaching/Extraction Tests**. Amsterdam, Elsevier, 1997, 292 p.

STAMBOLIADIS E.; ALEVIZOS G.; ZAFIRATOS J., Leaching residue of nicheliferous laterites as a source of iron concentrate. **MineralsEngineering**, 17 (2004) p.245-252.

SZEKELY, J. A research program for the minimization and effective utilization of steel blast waste. **Iron and Steelmaking**, v. 22, n. 1, p. 25-29, 1995.

TESSIER, A., P.G. C. CAMPBELL e BISSON M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, vol. 51, n.7. p.844-850.

TRESCASES J.J. Análise Química por espectrometria de absorção atômica. In; Gomez, B. C. **Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia**. São Paulo, 1984, vol.1, pp.69-72.

TWARDOWSKA, I., SZCEPANSKA J. Solid Waste: terminological and long-term environmental riskassessment problems exemplified in a power plant fly ash study. **The Science of the Total Environment** 285 (2002) p.29 – 51.

US EPA (1984): Extraction Procedure (EP) Toxicity Method 1310, Test Method and Structural Test Methods for Evaluation of solid Wastes, Sw 846.

US EPA(1990): Part 261, Appendix II- Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), Federal register, vol.55, n. 61, March 29, 1990, Rules and Regulations, pp. 11863-11877.

VALLS S., VÁZQUEZ E. Leaching properties of stabilised/ solidified cement-admixturessewage sludges systems. . **Waste Management** 22 (2002) p.37-45.

VARGAS A. S., MANSUERO A. B., VILELA A. C. F. Micro structural research and hydration heat determination in Portland cement pastes with electric arc furnace dust (EAFD). **Ambiente Construído** v.4, n.2, p.7-18, abr./jun. 2004.

VARGAS A. S.: *Estudo da Viabilidade do uso do Pó de Aciaria Elétrica a Arco na Confecção de Blocos de Concreto para Pavimentação* – Dissertação de Mestrado – PPGEM – UFRGS – Porto Alegre – Brasil (2002) 166 páginas.

VEGLIO F., QUARESIMA R., FORNARI P., UBALDINI S. Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste Management** 23 (2003) p. 245-252.

VIGURI J., ANDRÉS A., IBAÑEZ R., PUENTE R. C., IRABIEN A. Characterization of metal finishing sludges: influence of the pH. **Journal of Hazardous Materials A** 79 (2000) p.63-75.

WALLMAM, K., KERSTEN M., GRUEBEL J. and FÖRSTNER (1993) : Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. 53, 187-200.

WEIMBERG, A. and HEMMININGS, T. Results from continued monitoring of advanced coal combustion by products: the effects of mineral transformations on material properties. In: **Proceedings of International Ash Utilization Symposium**, 1995, Lexington, University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 1995. 33.

YOUCAI Z., STANFORTH R. Integrated hydrometallurgical process for production of Zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. **Journal of Hazardous Materials B** 80 (2000) p.223-240.

ZEVENBERGEN,T., WOOD van der, BRADLEY J.P., BROECK P. F. C. W. van der, ORBONS, J. and REEUWIJK L. P. van. Morphological and chemical properties of MSWI bottom ash with respect to the glassy constituents. **Hazardous Waste Materials**, 11, 1994. p. 371-383.

