

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

**CARACTERIZAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DA ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL**  
**EM MATERIAIS CERÂMICOS QUANTO A IMOBILIZAÇÃO DE CROMO**

por

MAURA ALVES DA ROSA

Engenheira Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM.

Porto Alegre

2001

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

**CARACTERIZAÇÃO DA INCORPORAÇÃO DA ESCÓRIA DE AÇO INOXIDÁVEL**  
**EM MATERIAIS CERÂMICOS QUANTO A IMOBILIZAÇÃO DE CROMO**

**MAURA ALVES DA ROSA**  
Engenheira Química

Dissertação para obtenção de título de Mestre em Engenharia  
Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre  
2001

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr.<sup>a</sup>. ANDRÉA MOURA BERNARDES

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Carlos Moraes

UNISINOS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

PPGEM/UFRGS

Prof. Dr. Nestor Heck

PPGEM/UFRGS

Dr. Jair Carlos Koppe  
Coordenador do PPGEM

*Dedico este trabalho a três pessoas que  
sempre estiveram comigo, meus pais e minha irmã.*

## AGRADECIMENTOS

A Professora Dr<sup>a</sup>. Andréa Moura Bernardes, que além de ter permitido o desenvolvimento deste trabalho, proporcionou a orientação, ajuda e auxílio necessários para que eu o concluísse.

A Professora Dr<sup>a</sup>. Jane Zoppas Ferreira por ter me acolhido no laboratório.

Ao Professor Dr. Antônio Cezar Vilela pela sugestão do assunto.

A Aços Finos Piratini pela oportunidade de realização deste trabalho, e em especial ao Arquiteto Itajaíba Mafaldo.

Ao LACER pelos equipamentos, e em especial a Cassiano Scapinelli por sua tão preciosa ajuda na preparação das amostras que foram determinantes para o andamento deste trabalho.

As funcionárias Ivone Dadalt, Elis Regina Beltrame e Virgínia Dihl pela valiosa amizade.

As colegas e acima de tudo “grandes amigas” Simone Stulp e Paulete Trentin pela sincera disposição manifestada em me auxiliar, sempre que precisei.

Aos colegas e amigos Marco Antônio Siqueira Rodrigues, Daniel Arsand, Célia Malfatti, Hugo Veit e Roni Fábio Dalla Costa pela amizade e excelentes momentos que partilhamos neste período.

A todos os colegas do LACOR e professores do PPGEM que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

E em especial a Rogério Joeciel de Abreu por seu incentivo e estímulo.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XII
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
RESUMO .....	XVIII
ABSTRACT.....	XX
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Escória.....	5
3.2 Reciclagem de Escória.....	10
3.3 Caracterização de Resíduos Sólido.....	13
3.3.1 Caracterização Química e Física.....	15
3.3.2 Caracterização de Periculosidade.....	16
3.4 Lixiviação de Resíduos.....	18
3.4.1 Normas para Lixiviação .....	20
3.4.2 Classificação dos Testes de Lixiviação.....	24
3.4.3 Fatores que afetam a Lixiviação.....	26
3.4.3.1 Fatores Físicos.....	26
3.4.3.2 Fatores Químicos.....	31
3.4.4 Mecanismos de Lixiviação.....	34
3.5 Estabilização de Resíduos.....	40
3.5.1 Aplicação.....	41

3.5.2 Tecnologia de Estabilização/Solidificação.....	42
3.5.2.1 Processos Inorgânicos.....	43
3.5.2.2 Processos Orgânicos.....	45
3.5.3 Mecanismos de Imobilização.....	46
3.5.3.1 Mecanismos Físicos de Imobilização.....	46
3.5.3.2 Mecanismos Químicos de Imobilização.....	48
3.6 Estabilização de Resíduos em Materiais Cerâmicos .....	51
3.7 Cromo.....	52
3.7.1 Estados de Oxidação.....	53
3.7.2 Processos de Obtenção e Propriedades .....	54
3.7.3 Aplicações.....	55
3.7.4 Presença de Cromo no Meio Ambiente.....	55
3.7.5 Toxicidade de Cromo.....	56
 4 PARTE EXPERIMENTAL .....	 58
4.1 Materiais Utilizados.....	60
4.1.1 Escória de Aço Inoxidável.....	60
4.1.2 Corpos Cerâmicos.....	62
4.1.3 Soluções Empregadas.....	63
4.1.4 Equipamentos Empregados.....	64
4.2 Métodos Empregados.....	65
4.2.1 Amostragem.....	65
4.2.2 Separação Granulométrica.....	67
4.2.3 Corpos Cerâmicos.....	69
4.2.3.1 Preparação.....	70
4.2.3.2 Formulação.....	71
4.2.3.3 Conformação.....	71
4.2.3.4 Pré-corte.....	71
4.2.3.5 Secagem.....	72
4.2.3.6 Sinterização.....	72
4.2.3.7 Fragmentação e Separação Granulométrica do Material e Análise de Área Superficial.....	72

4.2.4	Ensaio de Lixiviação.....	74
4.2.4.1	Ensaio de Lixiviação NBR 10005.....	74
4.2.4.2	Ensaio de Solubilização NBR 10006.....	76
4.2.4.3	Lixiviação NEN 7345.....	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1	Resultados.....	78
5.1.1	Caracterização da Escória de Aço Inoxidável.....	78
5.1.2	Caracterização da Área Superficial de Corpos Cerâmicos.....	80
5.1.3	Lixiviação da Escória Pura.....	81
5.1.4	Lixiviação de Material Cerâmico.....	83
5.1.5	Lixiviação da Argila.....	89
5.1.6	Solubilização de Escória Pura.....	90
5.1.7	Solubilização de Material Cerâmico.....	92
5.1.8	Solubilização da Argila.....	99
5.1.9	Lixiviação NEN 7345.....	100
5.2	Discussão dos Resultados.....	103
5.2.1	Testes de Lixiviação.....	103
5.2.2	Influência da Granulometria da Partícula em Lixiviação.....	107
5.2.3	Tipo de Solução Acidificante.....	110
5.2.4	Mecanismos de Dissolução.....	113
5.2.5	Caracterização da Toxicidade dos Materiais de Acordo com a NBR 10004.....	116
5.2.6	Comportamento do Cromo.....	118
6	CONCLUSÕES.....	119
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	120
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121



## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 3.1 - Esquema simplificado da geração de escórias na aciaria elétrica e à oxigênio.....	7
FIGURA 3.2 – Destinação final de escória BOF na Europa .....	12
FIGURA 3.3 – Etapas da caracterização da toxicidade de resíduos de acordo com Normas Brasileiras .....	14
FIGURA 3.4 – Etapas da lixiviação .....	20
FIGURA 3.5 – Ensaio de lixiviação em batelada para material granular.....	25
FIGURA 3.6 – Ensaio de lixiviação em coluna para material granular.....	26
FIGURA 3.7 – Regime de escoamento do lixiviante: a) lixiviante escoando ao redor do resíduo; b) lixiviante escoando através do resíduo (flow-through) .....	35
FIGURA 3.8 – Transporte através da camada limite sólido-líquido.....	39
FIGURA 4.1 – Fluxograma representativo do procedimento adotado.....	59
FIGURA 4.2 - Pontos de geração de escória no processo de produção de aço inoxidável.....	61
FIGURA 4.3 - Equipamento utilizado para ensaio de lixiviação.....	65
FIGURA 4.4 - Granulometria da escória do deopósito.....	67
FIGURA 4.5 - Distribuição granulométrica da escória.....	68

FIGURA 4.6 – Escória do depósito com granulometria < 1,0 mm.....	69
FIGURA 4.7 - Fluxograma de produção de corpos cerâmicos.....	70
FIGURA 4.8 – Diferentes granulometrias utilizadas para a lixiviação de material cerâmico.....	73
FIGURA 4.9 – Material cerâmico com granulometria definida.....	74
FIGURA 5.1 - Concentração de cromo total e cromo +6 em função da granulometria.....	82
FIGURA 5.2 - Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 10% de escória de aço inoxidável.....	84
FIGURA 5.3 - Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 20% de escória de aço inoxidável.....	85
FIGURA 5.4 - Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 30% de escória de aço inoxidável.....	86
FIGURA 5.5 - Concentração de cromo total e cromo +6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória cortados de forma regular.....	87
FIGURA 5.6 - Solubilização da escória do depósito em diferentes faixas granulométricas.....	91
FIGURA 5.7 - Concentração de cromo total e cromo +6 e alumínio nos solubilizados de material cerâmico com 10% de escória em diferentes granulometrias.....	93
FIGURA 5.8 - Concentração de cromo total e cromo +6 nos solubilizados de material cerâmico com 20% de escória em diferentes granulometrias.....	94
FIGURA 5.9 - Concentração de cromo total e cromo +6 nos solubilizados de material cerâmico com 30% de escória em diferentes granulometrias.....	95

FIGURA 5.10 - Concentração de cromo total e cromo +6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória.....	96
FIGURA 5.11 - Concentração de cromo total e cromo +6 em lixiviado NEN com ácido acético.....	101
FIGURA 5.12 - Concentração de cromo total e cromo +6 em lixiviado NEN com ácido nítrico.....	102
FIGURA 5.13 - Influência da granulometria na solubilidade do material.....	109
FIGURA 5.14 - Comparação entre lixiviados com ácido acético e ácido nítrico.....	110
FIGURA 5.15 – Taxa cumulativa de lixiviação de cromo nos ensaios NEN com ácido acético.....	112
FIGURA 5.16 - Taxa cumulativa de lixiviação de cromo nos ensaios NEN com ácido nítrico.....	112
FIGURA 5.17 – Argilominerais presentes na argila.....	115

## LISTA DE TABELAS

	Pág.
TABELA 3.1 – Quantidade específica de escória FEA nos diferentes processos de aço em forno elétrico .....	8
TABELA 3.2 – Composição química de escória FEA, FP e LD.....	8
TABELA 3.3 – Composição química de escória FEA da produção de aço carbono/aço baixa liga e aço alta liga.....	9
TABELA 3.4 – Testes de lixiviação.....	21
TABELA 4.1 – Composição química da escória de aço inoxidável.....	60
TABELA 4.2 - Composição química da massa pura (argila vermelha).....	63
TABELA 5.1 - Análise química do lixiviado da escória do depósito com granulometria < 10,0mm.....	78
TABELA 5.2 - Análise química do solubilizado da escória do depósito com granulometria < 10,0mm.....	79
TABELA 5.3 – Análise de área superficial.....	80
TABELA 5.4 - Análise química de cromo no lixiviado em função da granulometria da escória do depósito.....	81
TABELA 5.5 - Concentração de cromo total e cromo +6 no lixiviado das escórias provenientes das baias de descarte.....	82

TABELA 5.6 - Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 10% de escória de aço inoxidável.....	83
TABELA 5.7 - Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 20% de escória de aço inoxidável.....	84
TABELA 5.8 - Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 30% de escória de aço inoxidável.....	85
TABELA 5.9 Concentração de cromo total e cromo +6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória cortados de forma regular.....	87
TABELA 5.10 - Análise química dos lixiviados com 10%, 20% e 30% com granulometria <10,0 mm.....	88
TABELA 5.11 - Análise química dos lixiviados com 10% de escória de aço inoxidável cortado de forma regular.....	88
TABELA 5.12 - Análise química do lixiviado da argila com granulometria < 10,0mm.....	89
TABELA 5.13 - Solubilização da escória dos depósito em diferentes faixas granulométricas.....	90
TABELA 5.14 - Concentração de cromo total e cromo +6 nos solubilizados das escórias das baias.....	91
TABELA 5.15 - Concentração de cromo total e cromo +6 nos solubilizados de material cerâmico com 10% de escória em diferentes granulometrias.....	92
TABELA 5.16 - Concentração de cromo total e cromo +6 nos solubilizados de material cerâmico com 20% de escória em diferentes granulometrias.....	93

TABELA 5.17 - Concentração de cromo total e cromo +6 nos solubilizados de material cerâmico com 30% de escória em diferentes granulometrias.....	94
TABELA 5.18 - Concentração de cromo total e cromo +6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória cortados de forma regular.....	95
TABELA 5.19 Análise química dos solubilizados com 10%, 20% e 30% de escória com granulometria <10,0mm.....	97
TABELA 5.20 - Análise química do solubilizado com 10% de escória de aço inoxidável cortado de forma regular.....	98
TABELA 5.21 - Análise química do solubilizado da argila com granulometria <10,0mm.....	99
TABELA 5.22 - Concentração de cromo total e cromo +6 em extratos de lixiviados NEN 7345 com ácido acético.....	100
TABELA 5.23 - Concentração de cromo total e cromo +6 em extratos de lixiviados NEN 7345 com ácido nítrico.....	102
TABELA 5.24 – Comparação entre os ensaios NBR 10005, NBR 10006 e NEN 7345.....	105
TABELA 5.25 -Taxas cumulativas das concentrações de cromo total e cromo +6 para o ensaio NEN que utilizou ácido acético e ácido nítrico.....	111

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

Abs. = absorção

Ác. = ácido

$a_n$  = perda de contaminante durante o período de lixiviação

ANC = acid neutralization capacity tests

ANS = american nuclear society

$A_0$  = quantidade inicial de contaminante presente na amostra

AOD = argon oxygen decarburization

Atom. = atômica

BOF = basic oxygen furnace

C = concentração

$C_1$  = concentração molar de íon em solução

CSH = silicato de cálcio hidratado

$D_e$  = coeficiente de difusão

DIN = norma alemã

Dissulf. = dissulfúrico

$e$  = permissividade estática da solução

$e_0$  = permissividade do vácuo

EP = procedimentos de extração

EPA = agência de proteção ambiental americana

$\epsilon_r = (e/e_0)$  = constante dielétrica da solução

Espec. = espectrofotometria

Espectrof. = espectrofotometria

F = constante de Faraday

FEA = forno elétrico a arco

Flow-through = lixiviante escoando através do resíduo

fg = faixa granulométrica

FP = forno panela

FP = metalurgia na panela

Ger. = geração  
kg/t = quilograma por tonelada  
Kps = constante de solubilidade  
kt/a = quilotonelada por ano  
L/S= proporção líquido/sólido  
LC = descarte do lingotamento contínuo  
LD = conversor a oxigênio  
LDM = limite de detecção do método  
LL = descarte do forno elétrico  
LS = aço líquido  
mg/L = miligrama por litro  
Mol. = molecular  
Mt = milhões de toneladas  
n/a = não analisado  
NBR = norma brasileira  
ND = não detectável  
NEN = norma holandesa  
p/ = para  
Precipit. = precipitação  
R = fração da produção de contaminante móvel, causado por reações químicas e absorção/dessorção.  
RCRA = recurso de conservação e lei de recuperação  
R<sub>o</sub> = constante dos gases  
S = área superficial da amostra exposta  
s/s = solidificação/estabilização  
T = temperatura  
t = tempo  
TCLP = procedimento de lixiviação para caracterizar toxicidade  
Titul. = titulometria  
u = velocidade do lixiviante  
USEPA = agência de proteção ambiental americana  
V = volume da amostra



VOD = vacuum oxygen descarburazation

$x$  = distância

$Z_1$  = valência do íon em solução

## RESUMO

O volume de escória de aço inoxidável produzida a partir do forno elétrico a arco é elevado, e trazendo este fato para dentro do desenvolvimento sustentável, surge a necessidade de estudar a sua reciclagem e reutilização como instrumento de fundamental importância para o controle e minimização dos problemas ambientais, e deste modo resolver o seu problema de armazenagem.

O objetivo deste trabalho foi analisar a mobilidade de cromo presente na composição da escória de aço inoxidável, quando esta é utilizada como matéria-prima para a confecção de material cerâmico, afim de avaliar o risco de contaminação ambiental que estes novos materiais podem causar durante o seu ciclo de vida. Houve a necessidade do estudo, principalmente, porque a escória apresenta cromo em sua composição, e em função disto envolve toda a problemática ambiental que resíduos de cromo provocam.

As ferramentas utilizadas para este estudo foram os ensaios de lixiviação e solubilização baseados nas Normas Brasileiras para material granular, NBR 10005 e NBR 10006, respectivamente, e ensaio baseado na Norma Holandesa para material monolítico, NEN 7345, para corpos cerâmicos com percentuais de escória de 10%, 20% e 30% em peso.

Os parâmetros utilizados para avaliação do comportamento deste material foram as diferentes granulometrias da amostra e diferentes soluções acidificantes. As diferentes granulometrias foram obtidas através de quebra aleatória ou cortes em local pré-determinado. Este parâmetro de avaliação foi aplicado nos ensaios baseados nas Normas Brasileiras. As diferentes soluções acidificantes, ácido nítrico ou ácido acético, foram utilizadas como parâmetro de avaliação no ensaio baseado na Norma Holandesa.

A periculosidade do resíduo foi determinada através da análise química dos extratos resultantes dos ensaios e posterior comparação com a concentração máxima dos componentes estabelecida na NBR 10004.

Os resultados mostraram que a escória de aço inoxidável é resíduo não-inerte; o cromo presente na escória está na forma trivalente, podendo ser parcialmente oxidado a cromo hexavalente durante o processamento cerâmico; a granulometria, e conseqüente área superficial, é fator determinante para os ensaios de lixiviação e solubilização; e os dois ácidos utilizados apresentam grandes diferenças na extração dos constituintes, o que indica que os resultados são

diferentes conforme a norma de lixiviação utilizada para a avaliação da mobilidade dos constituintes do resíduo.

## ABSTRACT

The volume of the stainless slag produced in the Electric Arc Furnace is high. Considering the new concept of sustainable development, the study of slag recycling and reuse of this slag is very important to control and minimise the environmental impact, therefore solving the disposal problems.

The present work aims to analyse the mobility of chromium and aluminium present in the composition of the stainless steel slag, when it is used as a raw material to the manufacture of ceramic material. As a consequence, the risk of environmental contamination that these materials can cause during the life cycle was evaluated. The study was carried out mainly because the slag presents chromium in its composition, therefore correlates all the environmental problems that chromium residues can provoke.

The techniques used for this study were the leaching and solubilisation tests based on Brazilian standards for granular material, NBR 10005 e NBR 10006, respectively, and the tests based on Dutch Standards for monolithic material, NEN 7345, for ceramic samples containing 10%, 20% and 30% of slag.

The parameters used for the evaluation of the material behaviour were different sample particle size and acid solution. The particle size were obtained by breaking the sample randomly or by cutting in pre-established regions. This parameter was applied for the tests based on the Brazilian standards. The different acid solutions, nitric and acetic acid, were used as evaluation parameter for the tests based on the Dutch Standard.

The waste hazardousness was determined by chemical analysis of the resulting extract and posterior comparison of the maximal concentration of components established by NBR10004.

The results showed that the stainless steel slag is a non-inert waste; the chromium present in the slag is trivalent and can be partially oxidised to hexavalent chromium during the ceramic process; the particle size and its superficial area are determining factors to the leaching and solubilisation tests and the two used acids show large difference on the components extraction, and this indicate that the results change according to the standards from which the tests were based on to evaluate the mobility of the waste constitution.



## INTRODUÇÃO

Disposição de resíduo sólido industrial é um assunto que gera grandes discussões no mundo industrializado. As dezenas de milhões de toneladas de resíduos sólidos gerados anualmente são o resultado da manufatura, distribuição, uso e atividade de disposição de uma sociedade industrializada <sup>1</sup>.

Pelo simples fato da siderurgia lidar diariamente com quantidades imensas de matérias-primas e energia, o seu impacto ambiental sempre foi importante. O trabalho para preservar o meio-ambiente se faz e continuará a se realizar de quatro maneiras:

- 1- obedecendo à legislação ambiental;
- 2- implementando medidas de conservação de energia;
- 3- reciclando e conservando recursos naturais;
- 4- buscando novas tecnologias menos poluidoras.

Os padrões de identificação e de descarte de resíduos industriais variam sensivelmente entre os países. Praticamente, todas as nações industrializadas têm revisto e tornado mais restritivas suas legislações ambientais, em especial no que concerne à produção, ao transporte, ao tratamento e à disposição final dos resíduos industriais.

A reciclagem de resíduos industriais representa um componente primordial do esforço para um desenvolvimento sustentável. Além disso, ela guarda uma relação econômica importante com as práticas legais de descarte, cada vez mais restritivas. Técnicas de utilização desses resíduos foram desenvolvidas em todo o mundo, mas muito ainda deve ser feito quanto à recuperação de alguns deles, considerados nocivos e gerados em quantidades limitadas. Como consequência natural, pode-se prever investimentos crescentes em técnicas de tratamento de resíduos internos às usinas, reciclagem, obtenção de subprodutos ou, último dos casos, descarte em categoria menos onerosa <sup>2</sup>.

Resíduos sólidos contendo metais pesados são gerados em todas as indústrias metal-mecânicas e metalúrgicas. A disposição de resíduos em aterros implica na perda de materiais metálicos valiosos e no aumento de riscos de poluição por contaminação de áreas com compostos metálicos. O conceito de não-geração de resíduos e de um sistema de gerenciamento que busque a minimização, reutilização, reciclagem, tratamento e destinação está citado no Decreto N° 38.356 (01/04/1998)<sup>3</sup>, o qual dispõe sobre a gestão de resíduos sólidos no Estado do Rio Grande do Sul.

Escória de aço inoxidável é um resíduo sólido industrial gerado a partir do processo de produção de aço inoxidável. O volume de escória gerado é elevado; isto implica na necessidade de estudar sua destinação, de forma a se avaliar os riscos ambientais envolvidos.

A reciclagem e reutilização deste resíduo é uma ferramenta de fundamental importância para o controle e minimização dos problemas ambientais causados pela geração do mesmo. Os geradores de resíduos devem compreender que antes deles serem considerados resíduos há possibilidade de serem considerados recursos como subprodutos em potencial<sup>4</sup>.

Uma das alternativas estudadas para a reutilização deste resíduo é como componente para material cerâmico. Mas, para que a escória possa ser reutilizada, além de identificar as principais propriedades que possam classificar o resíduo como sendo reutilizável ou não, em substituição parcial ou total à matéria-prima convencional, deve-se avaliar não somente as características técnicas relacionadas ao desempenho estrutural e a estabilidade do novo produto, mas também o possível impacto ambiental devido seu uso.

O impacto ambiental causado pela reutilização de resíduo como matéria-prima para a produção de um novo material é avaliado através de ensaios de lixiviação, a partir de um resíduo estabilizado.

## **1 OBJETIVOS**

O presente trabalho teve como objetivo fazer uma avaliação da compatibilidade ambiental de escórias geradas na produção de aço inoxidável, em fornos elétricos a arco, quando ela se encontrava na forma pura e quando estava imobilizada em materiais cerâmicos, utilizando como ferramenta diferentes testes de lixiviação e diferentes parâmetros de ensaio, como granulometria e solução acidificante. Os parâmetros utilizados para uma avaliação da toxicidade do material foram as concentrações de  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+6}$  obtidas em lixiviados dos materiais.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos assuntos ambientais mais comentados é a reciclagem de resíduos perigosos, resultante de atividades industriais, e a sua transformação em um produto estabilizado não lixiviável, o qual pode seguramente ser reaproveitado ou disposto <sup>5</sup>.

Atualmente, existem legislações que aumentam a atenção para a proteção ambiental e empurram para o desenvolvimento de novas tecnologias de estabilização de resíduos através de sua mistura em cimento, polímeros e argila, transformando essa mistura em um produto comercial <sup>5</sup>.

A quantidade de escória de alto-forno gerada é cerca de 25% do metal em peso. Escória de alto-forno é comumente utilizada em várias aplicações, por exemplo como um agregado ou como um substituto para o cimento. Escórias resultantes da produção de aço apresentam propriedades diferentes daquelas do alto forno, e requerem maior preparação para posterior utilização <sup>6</sup>.

A escória de aço inoxidável contém cromo em sua composição e é, em muitos casos, considerada um resíduo perigoso. Para que ela possa ser reutilizada como matéria-prima para a confecção de um novo produto, por exemplo, matéria-prima para material cerâmico, é necessário realizar a sua caracterização, a fim de determinar a sua compatibilidade ambiental.

Após a utilização do resíduo como matéria-prima, o produto deve ser reavaliado por lixiviação, a fim de verificar se os compostos estão estabilizados. A técnica de estabilização, ou encapsulamento, tem como princípio a retenção de espécies solúveis em um material solidificado, e é aplicada freqüentemente para minimizar o impacto ambiental de resíduos perigosos, possibilitando a sua reutilização <sup>7,8</sup>.

Testes de Lixiviação são aplicados para avaliar o impacto a longo prazo de materiais no meio-ambiente. Esses testes informam a quantidade de contaminantes que são (e serão) liberados do material em um certo intervalo de tempo. Além disso, o estudo das curvas de lixiviação informa qual o mecanismo que governa o processo <sup>9</sup>. A identificação do mecanismo de lixiviação pode também contribuir para um melhor entendimento do fenômeno físico-químico envolvido na liberação do poluente <sup>7</sup>.

### 3.1 Escória

Escória é um produto líquido ou pastoso, produzido durante operações pirometalúrgicas, que se torna sólido a temperatura ambiente. É geralmente formada por uma solução de misturas de óxidos e silicatos, às vezes com fosfatos e boratos, em uma reação endotérmica <sup>10,11</sup>. Ela serve como um meio de remoção da ganga do minério e outros óxidos reduzidos e das cinzas da combustão de um combustível sólido<sup>12</sup>. É denominada de subproduto do processo quando há possibilidade de sua reutilização na confecção de outros materiais.

A escória tem funções importantes no processo, conforme especificado abaixo <sup>10</sup>:

- proteção do fundido de contaminação da atmosfera do forno e resíduos do combustível utilizado;
- isolamento térmico do fundido.

Em processos siderúrgicos, as escórias podem ser de dois tipos: escória de alto-forno e escória de aciaria. A escória de aciaria pode ainda ser dividida em dois tipos: escória de aciaria FEA, que é gerada em fornos elétrico a arco, e escória de aciaria BOF, que é gerada em conversor a oxigênio, também chamado de LD.

Estima-se a geração anual de resíduos de escória siderúrgicas em torno de 551 milhões de toneladas. Este número se torna mais significativo se for levado em consideração que, apenas nestas duas últimas décadas, houve um aumento de 100 milhões de toneladas de aço em nível mundial, e 10 milhões de toneladas de aço em nível nacional, representando aproximadamente um aumento de 15 e 66%, respectivamente <sup>13</sup>.

A escória de alto-forno é um subproduto do processo de produção de ferro onde o minério de ferro é reduzido para produção do gusa <sup>14</sup>. A geração mundial de escórias pelos altos-fornos, para uma produção anual de aço líquido da ordem de 700 Mt, é de cerca de 120 Mt. As taxas de geração de escória dependem da composição química das matérias-primas <sup>2</sup>.

A escória de alto forno consiste principalmente de sílica e alumina, do minério e do carvão/coque, combinados com óxidos de cálcio e de magnésio dos fundentes. Constituintes menores são óxidos de ferro, manganês e titânio, assim como compostos contendo enxofre.

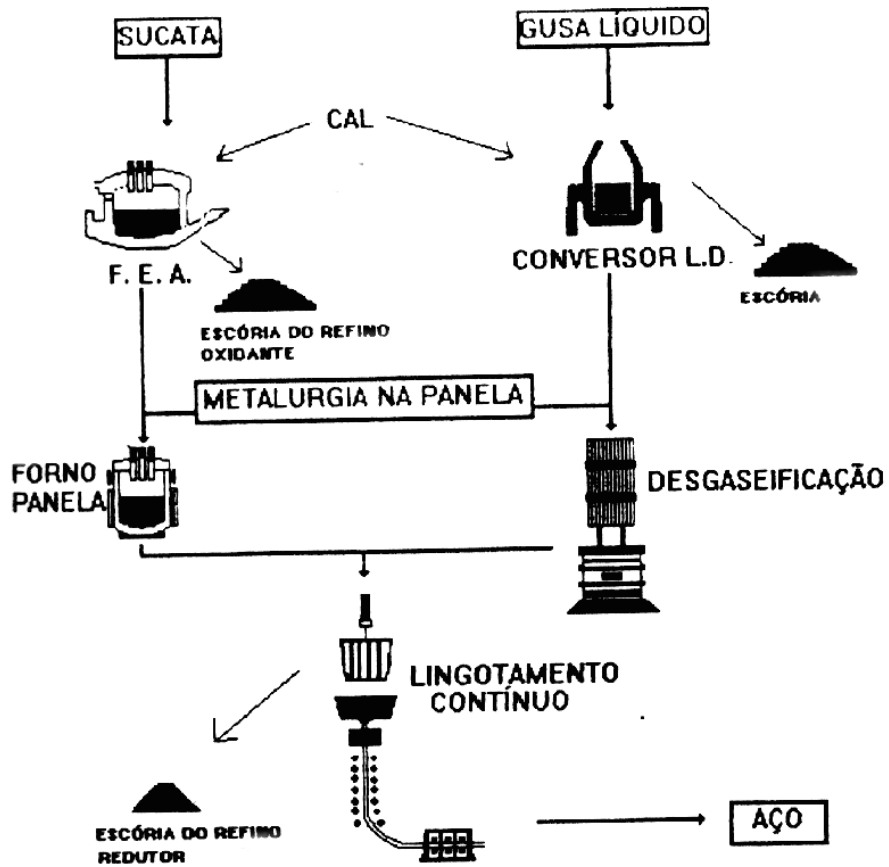
As propriedades físicas de escória de alto-forno (densidade, granulometria, propriedades estruturais) variam de acordo com a maneira como a mesma é obtida: resfriada ao ar, expandida ou granulada. Exposta às intempéries, seu sulfeto de cálcio (CaS) pode ser lixiviado. Esse tipo de problema pode ser evitado se a escória é envelhecida antes de ser comercializada <sup>2</sup>.

Escória de aciaria é um resíduo silicoso que se forma quando da fabricação de diferentes tipos de aço (aço carbono, aço inoxidável e diversos aços especiais) <sup>15</sup>. Escórias FEA apresentam percentagem de CaO entre 25% e 40% e SiO<sub>2</sub> entre 12% e 17% <sup>16</sup>.

Ela é normalmente vazada em panela e/ou descarregada em locais onde pode solidificar em forma cristalina. A escória de aciaria tem densidade superior à escória de alto-forno. A sua composição química e mineralógica varia muito. Cal livre, na maior parte matéria-prima não reagida, hidrata em presença de umidade, causando expansão e desagregação da escória.

A geração de escórias de aciaria varia entre 70 e 170 Kg/t de aço líquido. Considerando-se uma média mundial de 120 Kg/t de aço líquido e uma produção anual de 700 Mt de aço, a geração de escória de aciaria a nível mundial é de 85 Mt por ano <sup>2</sup>.

A Figura 3.1 mostra o circuito da geração de resíduos na aciaria elétrica e na aciaria à oxigênio, com a geração específica da escória em cada etapa.



**Figura 3.1** Esquema simplificado da geração de escórias na aciaria elétrica e à oxigênio <sup>17</sup>.

Os resíduos sólidos obtidos da produção de aço em forno elétrico são demonstrados juntamente com suas quantidades específicas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Quantidade específica de escória FEA nos diferentes processos de aço em forno elétrico <sup>18</sup>.

Escória	Quantidade específica (Kg/t LS)
Produção de aço carbono / aço baixa liga	100 – 150
Produção de aço alta liga	100 – 135

LS = Aço líquido

A Tabela 3.2 mostra as composições típicas das escórias de refino oxidante (FEA), escória de refino redutor (FP), em aciarias elétricas brasileiras, e escória de aciaria à oxigênio (LD).

**Tabela 3.2** Composição químicas de escórias FEA, FP e LD <sup>17</sup>.

	FEA (%)	FP (%)	LD (%)
CaO	30-35	45-55	35
SiO <sub>2</sub>	15-20	20-25	15
MgO	8-12	8-12	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-9	3-9	4
FeO	25-35	0,5-3,5	8
MnO	3-6	0,5-3,5	3,5

A composição das escórias da produção de aço carbono de baixa liga e aço carbono de alta liga podem ser vistas na Tabela 3.3. Esta Tabela também apresenta a composição da escória da produção de metalurgia secundária (AOD e VOD).

**Tabela 3.3** Composição química de escória FEA da produção de aço carbono/aço baixa liga e aço alta liga <sup>18</sup>.

Componente (% peso)	Produção de aço carbono baixa liga		Produção de aço alta liga	Metalurgia secundária	
	Escória FEA	Escória panela	Escória FEA	Escória AOD	Escória VOD
Fe <sub>tot</sub>	10 – 32	≤ 2 – 5	≤ 2	≤ 1 – 2	máx. 2
CaO	25 – 45	30 – 50	45	35 – 50	35 – 50
CaO <sub>livre</sub>	≤ 4	≤ 10	≤ 10	5 - máx. 10	máx. 5
SiO <sub>2</sub>	10 – 18	10 – 20	30	25 – 35	20 – 30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 – 8	3 – 12	5	1 – 10	1 – 10
MgO	4 – 13	7 – 18	7	4 – 7	5 – 15
MnO	4 – 12	≤ 1 – 5	2	1	n/a
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 – 2	≤ 0,5	3	1 - 5	1 - 5
TiO <sub>2</sub>	0,3	n/a	n/a	n/a	n/a
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01 – 0,6	n/a	n/a	n/a	n/a
Na <sub>2</sub> O	0,46	n/a	n/a	n/a	n/a
K <sub>2</sub> O	0,11	n/a	n/a	n/a	n/a
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11 – 0,25	n/a	n/a	n/a	n/a
ZnO	0,02	n/a	n/a	n/a	n/a
CuO	0,03	n/a	n/a	n/a	n/a
NiO	0,01 – 0,4	n/a	n/a	n/a	n/a
S	0,02	n/a	n/a	n/a	n/a
C	0,33	n/a	n/a	n/a	n/a

n/a = não analisado

### 3.2 Reciclagem de Escória

Existe uma grande controvérsia em relação à quantidade de escória siderúrgica produzida mundialmente, devido ao grande número de bibliografia existente. O que realmente pode ser evidenciado é que os volumes da escória gerada na fabricação do aço são muito elevados, isto implica na necessidade de estudar sua destinação, de forma a se avaliar corretamente os riscos ambientais envolvidos <sup>19</sup>.

Assim, o principal problema que se apresenta é a redução das quantidades descartadas. Tendo em vista que a redução da geração, apesar de prioritária, é tecnicamente limitada, fica claro que o caminho a ser seguido é o da reciclagem. Com efeito, o aproveitamento do resíduo só pode ser considerado como uma solução quando for aceitável, tanto técnica quanto economicamente.

A siderurgia mundial tem despendido esforços e recursos no sentido de encontrar soluções que possibilitem a condução de suas operações, dentro de um contexto econômico e ecológico aceitável, ou seja, dentro das premissas do desenvolvimento sustentável.

Os resultados desses trabalhos têm sido igualmente notáveis, registrando-se, atualmente, níveis de reciclagem de escórias na indústria siderúrgica da ordem de 90% <sup>20</sup>.

A escória de alto-forno pode ser considerada um resíduo para o qual existe uma solução de reciclagem de caráter definitivo e satisfatório. A escória de alto-forno quando resfriada bruscamente e moída finamente exhibe propriedades similares ao cimento portland, quando misturada a um ativador, apresentando propriedades hidráulicas. Graças a isto, a utilização desta escória na produção de cimento é feita há mais de 100 anos e é a aplicação predominante. Na região dos vales do Reno e do Ruhr, na Alemanha, a participação da escória no cimento está acima de 80%. No oeste de Minas Gerais, empresas produtoras de cimento estão instalando granuladores de escória junto a altos-fornos de usinas não integradas, visando seu aproveitamento. As quantidades de cimento e a universalidade do seu uso conferem caráter generalista a esta alternativa <sup>2,20</sup>.

Devido ao avanço tecnológico para a reutilização de energia e recursos, a indústria de reciclagem de ferro e aço japonesa é conhecida e representativa. Tendo que dirigir anualmente 50 milhões de toneladas de subprodutos (60% escória da produção de ferro e o restante do aço), a indústria se envolveu mais cedo em desenvolvimento de tecnologias e métodos capazes de

transformar resíduos em recursos reutilizáveis, formando em 1976 o Comitê do Ferro e Aço. Como resultado, em 1990, 100% da escória de alto forno passa a ser reciclada, principalmente como ingrediente de cimento<sup>21,22</sup>.

Vários tipos de escória de alto forno oferecem consideráveis possibilidades para seu emprego na indústria do vidro, por exemplo, na fabricação de materiais de cerâmica vidrada, de vidros coloridos e de louças de revestimento. Em uma fábrica de vidro na antiga União Soviética utiliza-se a escória para sintetizar vidro de baixo teor alcalino destinado a fabricação de fibra de vidro<sup>23</sup>.

Outras aplicações menores para esta escória são como isolante térmico interno, componente da mistura parcial da sinterização, componente de granito sintético e fonte de metais<sup>20,23,24</sup>.

As escórias de aciaria têm como destinação mais comum a de agregado na construção civil, na pavimentação de estradas de rodagem e como lastro de ferrovias, sendo que nestas duas últimas ela deve passar, antes, por um período de cura, porque na maioria dos casos, o material precisa ser estável e não expandir com umidade. Como agregado na construção civil, ela substitui parcialmente o cimento. Para o seu emprego efetivo nesta direção, devem ser corrigidas com alumina e submetidas a resfriamento brusco, ou seja, uma granulação, como nos alto-fornos. Na França, foi desenvolvido um processo nesta linha, onde a escória é ajustada a cimento, dentro de um vaso tipo conversor e granulada no vazamento. O processo se revelou tecnicamente viável, mas a competitividade do produto depende do preço do cimento.

A escória de aciaria contém muito mais ferro que a escória de alto-forno; por esta razão é utilizada como fonte de ferro na produção de cimento. O seu emprego permite a obtenção de cimento ferrítico, representando economia de recursos naturais e de energia. Entretanto, esse uso pode ser dificultado por razões de custos de transporte.

Escórias da produção do aço também podem ser usadas como fertilizantes quando estas apresentam alto conteúdo de fósforo. Mas quando isto não ocorre, há a possibilidade de enriquecimento da escória em nutrientes, visando à sua utilização não só como fertilizantes, mas também como corretivo de solo<sup>20,25</sup>.

Parte da escória de aciaria tem sido usada internamente, na usina, substituindo parte da cal e do calcário, respectivamente na aciaria e nos alto-fornos.

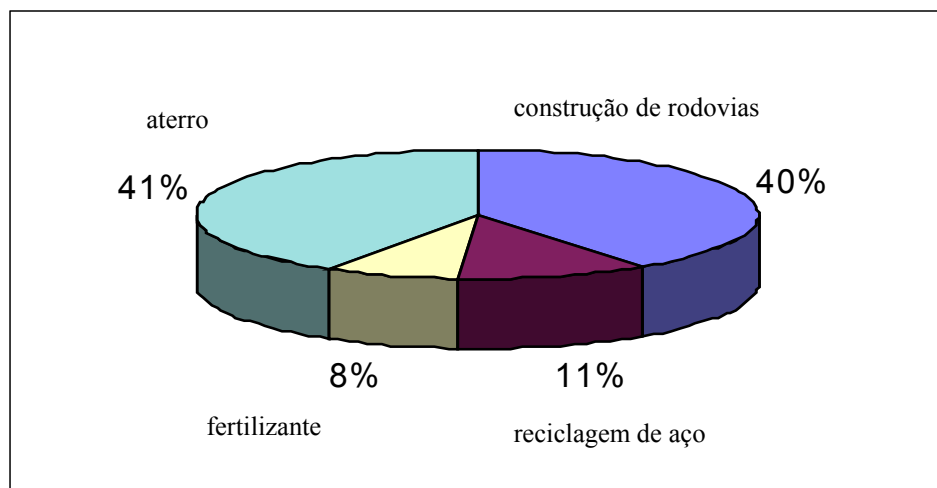
Até os últimos tempos, o principal uso da escória de aciaria elétrica era como agregado para concreto, em função da hidratação da cal livre. Mas atualmente, estudos têm sido realizados e a possibilidade de uso deste resíduo têm aumentado<sup>26</sup>.



A escória de aciaria elétrica é adequada à utilização como leito de estrada de rodagem e de ferro. Entretanto, uma grande quantidade dessa escória é descartada. Nesse caso, devido a problemas de poluição, precisam ser descartadas em um local controlado, onde o solo é recoberto por uma manta impermeável, permitindo que o lixiviado seja coletado e tratado.

Um ponto favorável à escória de aciaria elétrica, em relação a de conversor, é que as usinas operando por aquela via são de menor escala, mais disseminadas e, normalmente, próximas de grandes centros. Disto resulta, em princípio, um mercado para agregados mais favorável. Provavelmente, decorre daí o aumento das taxas de reciclagem das escórias de forno elétrico e a redução daquelas referentes à escória de conversor<sup>20</sup>.

De acordo com Viklund-White e seus colaboradores, 90 milhões de toneladas de escória BOF são produzidas no mundo atualmente. Na Europa, cerca de 10 milhões de toneladas de escória BOF foram produzidas em 1996. Cerca de 60% delas tiveram a aplicação conforme a Figura 3.2. Na Alemanha, 74% dos 3 milhões de toneladas de escórias produzidas obtiveram reaproveitamento<sup>6</sup>.



**Figura 3.2** Destinação final de escória BOF na Europa<sup>6</sup>.

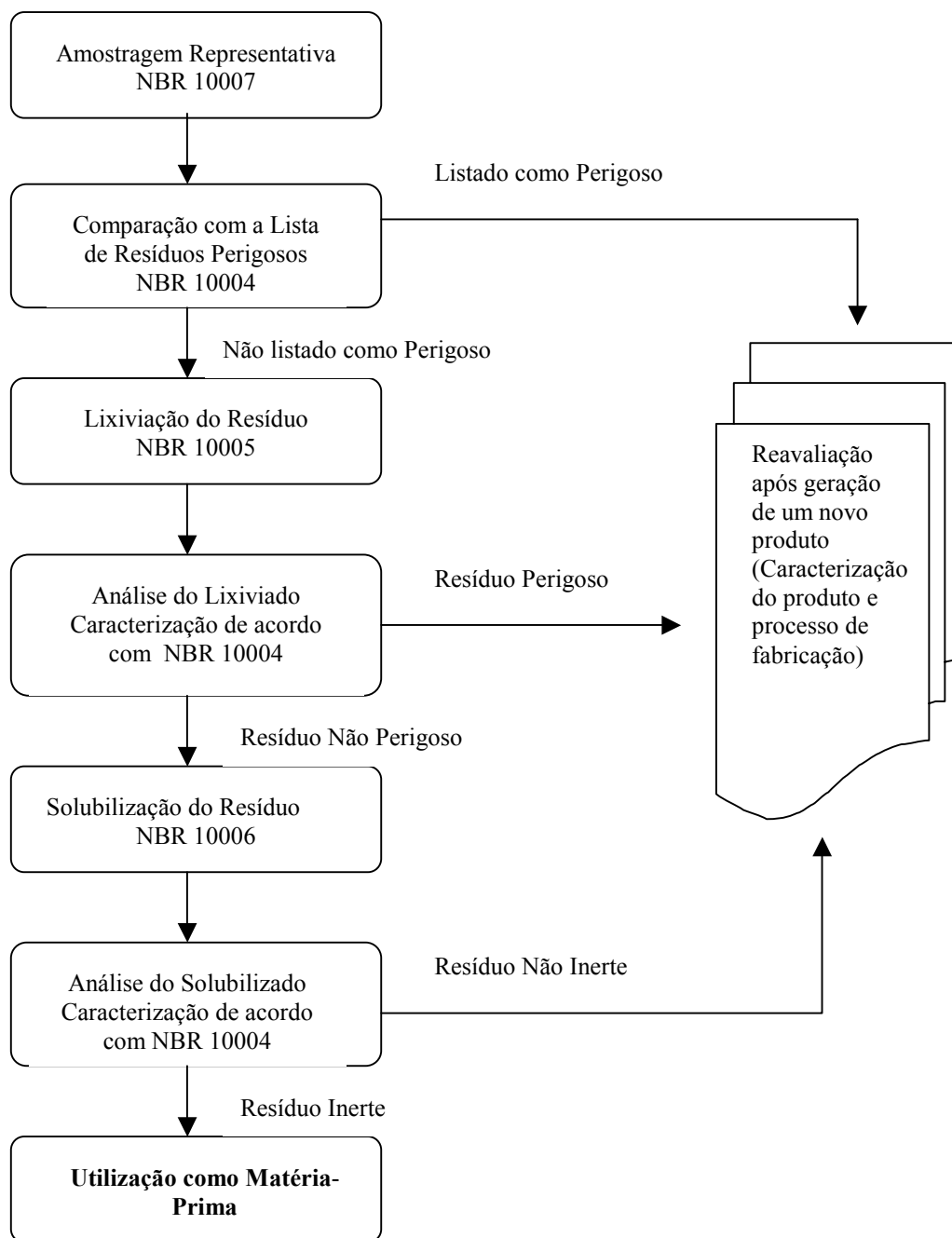
A geração de escória FEA no mundo é de aproximadamente 25 milhões de toneladas por ano. Na Europa 1,6 milhões deste resíduo foram produzidos em 1996. Na Alemanha, a utilização deste tipo de escória é de 70% e seu uso é principalmente na construção de rodovias <sup>6</sup>.

### **3.3 Caracterização de Resíduos Sólidos**

A reutilização de resíduos como matéria-prima para a confecção de um outro material é governado por legislação específica de cada país <sup>9</sup>. Estes materiais necessitam primeiramente ser caracterizados para posterior reutilização.

Uma caracterização de resíduos consiste de várias etapas e tem como objetivo principal a determinação das propriedades físico-químicas dos materiais e a avaliação da periculosidade destes. Desta forma, para que as possibilidades de reciclagem fiquem estabelecidas é importante conhecer a composição química e as propriedades físicas do material, estabelecendo-se as características deste como matéria-prima secundária para diferentes indústrias.

Para a avaliação da compatibilidade ambiental de resíduos que serão utilizados como matéria-prima ou dispostos em aterros, diferentes características devem ser avaliadas. No Brasil, a avaliação deve ser realizada de acordo com as normas NBR 10004, 10005 e 10006 <sup>27,28,29</sup>, conforme apresentado na Figura 3.3.



**Figura 3.3** Etapas da caracterização da toxicidade de resíduos de acordo com Normas Brasileiras.

A caracterização dos resíduos utilizados como matéria-prima secundária e dos produtos resultantes dos processos de reciclagem deverá incluir também uma avaliação ambiental das técnicas de reciclagem a serem empregadas. Assim, no caso, por exemplo, do uso de matérias-primas secundárias (resíduos e subprodutos da indústria) deve-se avaliar também os efeitos secundários da utilização de novas matérias-primas nos processos já estabelecidos. A prática de utilização de resíduos como matéria-prima é estimulada por muitos países do ponto de vista da reciclagem, conservação de recursos naturais e economia de energia. A reciclagem de resíduos deve ser prioritária à disposição em aterros, mas a proteção do meio ambiente (qualidade do ar, água e solo) e da saúde humana deve ser o objetivo maior. Isso exige uma avaliação dos efeitos ambientais dos produtos e processos. Além das características desejáveis de composição dos resíduos, com conseqüências em propriedades de interesse no processo de fabricação e nas propriedades do produto final, a compatibilidade ambiental de produtos e processos que utilizam resíduos como matéria-prima deve ser avaliada.

### **3.3.1 Caracterização Química e Física**

Para que um resíduo possa ser reciclado, é necessário o conhecimento prévio de suas características químicas e físicas, a fim de se determinar qual o comportamento deste resíduo quando reutilizado na confecção de outro material. As propriedades químicas normalmente caracterizadas são a composição química, considerando-se a composição elementar total, concentração de sais, conteúdo de óleos e graxas, pH, potencial redox e solubilidade.

As propriedades físicas que caracterizam o material são granulometria, permeabilidade, densidade, tamanho de partícula, porosidade, umidade, heterogeneidade e textura.

### 3.3.2 Caracterização de Periculosidade

Periculosidade é uma característica apresentada por um resíduo, que, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, pode apresentar<sup>27,30</sup>:

- a) risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças;
- b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada.

Um resíduo também apresenta periculosidade se apresentar uma das seguintes características<sup>27</sup>:

- a) inflamabilidade: resíduos que podem inflamar sob certas condições ou que são espontaneamente inflamáveis.
- b) corrosividade: resíduos corrosivos são ácidos ou bases que são capazes de corroer metais.
- c) reatividade: resíduos reativos são instáveis sob condições “normais”. Eles podem causar explosões, fumaças tóxicas, gases ou vapores quando misturados com água.
- d) patogenicidade: resíduo patogênico é aquele que contém microorganismos ou suas toxinas são capazes de produzir doenças.
- e) toxicidade: resíduos tóxicos são prejudiciais ou fatais quando ingeridos ou absorvidos. Quando resíduos tóxicos são dispostos no solo, pode ocorrer lixiviação e poluir a água. A toxicidade é definida através de ensaios em laboratório, no Brasil, conforme Normas da ABNT NBR 10005 e 10006, Lixiviação de Resíduos e Solubilização de Resíduos, respectivamente. A partir dos ensaios é identificada a concentração máxima dos

contaminantes no lixiviado, acima da qual são prejudiciais a saúde humana e ao meio ambiente.

Em outros países, a toxicidade também é avaliada através de ensaios de lixiviação. Na Alemanha, por exemplo, a caracterização da periculosidade dos resíduos está estabelecida no TABFALL<sup>31,32</sup>.

Com relação à toxicidade, no Brasil, os ensaios de lixiviação e solubilização editados pela ABNT indicam uma caracterização de resíduos em três diferentes classes: Classe I (Perigosos), Classe II (Não –Inertes) e Classe III (Inertes)<sup>27,28,29</sup>.

São classificados como resíduos Classe I ou perigosos os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos sobre as pessoas, animais e plantas, e ao meio ambiente, quando manuseados de forma inadequada<sup>27</sup>.

Os resíduos que submetidos ao Teste de Lixiviação, conforme Norma Brasileira NBR 10005, apresentarem teores de poluentes no extrato lixiviado em concentrações superiores aos padrões constantes da listagem n.º 7 do anexo G da Norma Brasileira NBR 10004 – Limite Máximo no Extrato obtido no Teste de Lixiviação, são classificados como perigosos.

São classificados como Classe II ou resíduos não-inertes, os resíduos sólidos ou misturas de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I - perigosos ou na Classe III – inertes<sup>27</sup>. São aqueles resíduos que apresentam concentrações do extrato lixiviado inferior ao limite máximo estabelecido nas normas, e concentrações do extrato solubilizado superior às normas.

São classificados como Classe III ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 – Solubilização de Resíduos – Procedimento) não tenham nenhum dos seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões na listagem n.º 8 do anexo H “Padrões para o teste de Solubilização”, da NBR 10004<sup>27</sup>.

### 3.4 Lixiviação de Resíduos

Quando um material sólido entra em contato com um líquido, alguns constituintes irão se dissolver em maior ou menor extensão. Até mesmo no resíduo estabilizado mais impermeável, o líquido eventualmente irá penetrar, se existir uma força motriz. Onde quer que o líquido penetre, algum constituinte irá se dissolver – não existe um material que seja completamente insolúvel. Então, quando um resíduo, tratado ou não, é exposto a um líquido, uma taxa de dissolução pode ser mensurada. Chama-se esse processo de lixiviação. O líquido inicial que entra em contato com o sólido é denominado lixivante, o líquido contaminado resultante da passagem através do sólido é denominado lixiviado e a capacidade do material de lixiviar-se é a lixiviabilidade<sup>33</sup>.

Lixiviação de constituintes pode ocorrer pela exposição de materiais à infiltração natural ou precipitação, ou em laboratório, em testes de coluna e batelada. Testes de lixiviação são designados para simular uma situação real que é encontrada em um aterro. Como a água subterrânea pode ser ácida, principalmente em função de ácidos orgânicos presentes em aterros, testes de lixiviação geralmente utilizam soluções ácidas, e grande atenção é voltada para o efeito deste meio na mobilidade do contaminante<sup>34</sup>.

O interesse no fenômeno de lixiviação é a determinação da fração de constituintes indesejados que são removidos dos resíduos, e são transferidos para o meio ambiente através do lixiviado. Esta taxa é normalmente mensurada e expressa em função da concentração dos constituintes. Isto porque a concentração de determinados constituintes afetam o meio ambiente e o organismo humano.

Teste de lixiviação é uma ferramenta importante para avaliação da eficiência dos processos de estabilização<sup>35</sup>. Fenômenos físico-químicos de dissolução dos poluentes na água presente na matriz porosa e seu transporte na solução lixivante são complexos mas os resultados experimentais necessitam reproduzir o que acontece na realidade<sup>7</sup>.

Os testes de lixiviação são utilizados para resíduos, materiais granulares e para materiais monolíticos. Testes aplicados para materiais monolíticos são utilizados para o estudo da lixiviabilidade de resíduos estabilizados<sup>36</sup>.

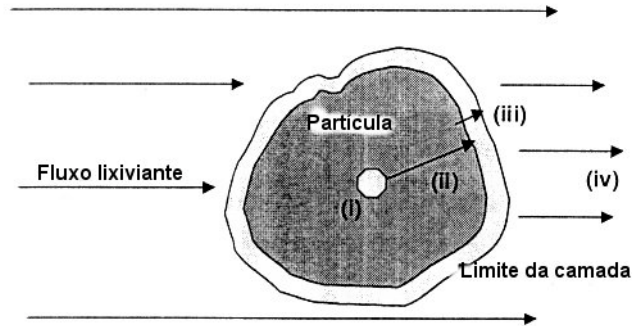
Ensaio de lixiviação consistem no contato entre um sólido e um líquido lixivante por um determinado período, até que se atinja uma condição de equilíbrio. Após a extração e separação do fluido dos sólidos, o lixiviado é analisado para constituintes específicos.

O ensaio de lixiviação tem a finalidade de avaliar o potencial de liberação de poluentes a partir de uma matriz sólida à base de resíduos com testes de percolação ou difusão efetuados em material granular ou monolítico<sup>28</sup>. A concentração do poluente no lixiviado é usada para determinação do potencial perigoso de um resíduo.

A remoção de metais ou outras espécies de um sólido envolve a combinação de processos de reação na interface sólido-líquido e o subsequente transporte do sólido pela fase líquida. A Figura 3.5 apresenta de forma simplificada o processo de lixiviação, onde estão presentes as seguintes etapas<sup>37</sup>:

- (i) Reação: refere-se ao processo físico-químico de remoção das espécies da fase sólida para a fase líquida. Este processo inclui a dissolução de sais altamente solúveis, solubilização de fases sólidas minerais controlado por equilíbrio de solubilidade e pH, liberação da fase sólida por reação química ou complexação com reagentes dissolvidos, dessorção de espécies adsorvidas na superfície do sólido, troca-iônica, etc.
- (ii) Difusão intra-partícula: o transporte para a fase líquida de espécies metálicas de um local onde estão contidas, através da porosidade, para a superfície do sólido.
- (iii) Transferência de massa externa: transporte da superfície do sólido para a fase líquida.
- (iv) Transporte no líquido: movimento para fora do sólido na solução líquida através de difusão.





**Figura 3.4** Etapas da Lixiviação <sup>37</sup>.

### 3.4.1 Normas para Lixiviação

Diferentes testes de lixiviação têm sido aplicados mundialmente na caracterização da periculosidade de resíduos sólidos industriais. Como consequência da tecnologia de estabilização como forma de gerenciamento de resíduo, vários tipos de testes de lixiviação têm sido desenvolvidos para avaliar a lixiviabilidade dos contaminantes. A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros de testes de lixiviação aplicados usualmente.

**Tabela 3.4** Testes de Lixiviação

<b>Teste de lixiviação</b>	<b>período</b>	<b>Proporção líquido/sólido</b>	<b>pH</b>	<b>granulometria</b>
NBR 10005 <sup>28</sup>	24 – 28 horas	16/1	5	<9,5mm
EP <sup>37</sup>	24 horas	20/1	5	9,5 mm
TCLP <sup>37</sup>	18	20/1	5	9,5 mm
NEN 7345 <sup>41</sup>	64 dias	5/1	4	40x40 mm <sup>2</sup>
DIN 38414 <sup>32</sup>	24 horas	10/1	da amostra	< 10,0 mm

Em função da diferença dos parâmetros dos testes utilizados, surgiu a necessidade de padronizar testes de lixiviação para caracterizar os resíduos para possível reuso. Mas, para que isso seja possível, quatro objetivos devem ser considerados<sup>38</sup>:

- a) set-up de um programa de testes significantes para avaliar seu impacto ambiental e potencial de poluição, com o propósito de proteger a saúde humana;
- b) desenvolvimento de uma metodologia de testes aceita dentro do seu país para promover efetivo controle no transporte de resíduos;
- c) obtenção de procedimentos simples e rápidos para facilitar o trabalho em laboratórios;
- d) criação de novas leis sobre o reuso de resíduos estabilizados.

A norma brasileira de lixiviação é a norma NBR 10005 da ABNT<sup>28</sup>, utilizada tanto para resíduos como para produtos fabricados contendo resíduos como uma das matéria-primas. O teste envolve a agitação de 100 gramas de amostra, com granulometria menor que 9,5mm ou área menor que 3,1cm<sup>2</sup>/g, em uma proporção sólido/líquido de 1:16 em meio ácido por 24, ou até 28 horas, e análise do lixiviado. Se a concentração dos elementos analisados no lixiviado for superior aos limites estabelecidos na NBR 10004, o resíduo é considerado perigoso.

O propósito da NBR 10005 é classificar um resíduo baseado em um teste simples, reprodutível, rápido e com baixo custo. Para assegurar que o resíduo não seja incorretamente classificado como não perigoso, a NBR 10005 apresenta um cenário que cria as piores condições em termos de contaminante de resíduos no lixiviado. As piores condições criadas são <sup>37</sup>:

- a) Adição de ácido acético: O uso de ácido acético é utilizado para que aumente a solubilidade de fases minerais contendo resíduos metálicos potencialmente poluidores (particularmente óxidos metálicos e carbonatos); promova a remoção de espécies sorvidas catiônicas e promova o desarranjo químico e físico do resíduo em uma matriz, resultando em aumento da lixiviação.
- b) Agitação: tem o propósito de promover o efetivo contato sólido-líquido e mistura durante a lixiviação, e assim minimizar a resistência associada entre a superfície da partícula e a solução líquida lixiviante, para a transferência de massa.
- c) Proporção sólido-líquido de 1:16 tem o propósito de manter uma diluição no lixiviado para manter reações de dissolução em uma extensão significativa antes da concentração da solução saturar.
- d) Tamanho da partícula 9,5mm: em literatura, partículas com 9,5 mm promovem um bom contato entre a superfície do sólido e líquido <sup>37</sup>.
- e) Período de 24 horas: a escolha deste tempo é escolhido como o necessário para que se alcance o equilíbrio.

Entre as normas internacionais, as mais utilizadas são os testes da U.S. Environmental Protection Agency (EPA) - Extration Procedure (EP) e Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP); American Nuclear Society (ANS) 16.1; Acid Neutralization Capacity Tests (ANC); norma holandesa NEN 7345; a norma alemã DIN 38414 e EP (Extration Procedure) da legislação espanhola.

A aceitabilidade ambiental de resíduos perigosos para disposição em aterros nos Estados Unidos é baseado nos testes EP ou , mais recentemente em testes TCLP, que vêm substituindo o EP<sup>33</sup>.

Testes EP foram designados para imitar um cenário de um aterro nas proximidades de um aquífero. Baseado nisto, ácido acético, produzido durante a fase de decomposição de bactérias, foi utilizado para manter o pH controlado em 5,0 por um período de 24 horas. São analisados no lixiviado 8 metais, 4 inseticidas e 2 orgânicos não-voláteis. Se a concentração de algum destes componentes exceder a National Drinking Water Standard por um fator de 100, o resíduo é classificado como perigoso<sup>37</sup>.

O TCLP é o procedimento mais comumente utilizado para a classificação de resíduos. É uma evolução do teste EP em função deste não considerar o lançamento de compostos tóxicos orgânicos.

Envolve a agitação da amostra com granulometria de 9,5 mm, em uma proporção sólido-líquido de 1:20, em solução ácida por 18 horas<sup>36</sup>. O teste é utilizado para determinar a mobilidade de contaminantes tóxicos presentes em resíduos para definir o potencial perigoso sob regulamentos da RCRA<sup>39</sup>.

O teste da ANS 16.1 utiliza como material um sólido monolítico, no qual a amostra de resíduo estabilizada é de natureza radioativa. O teste é conduzido pela imersão do sólido monolítico em uma solução lixiviante<sup>9</sup>.

O teste da ANC é um teste utilizado para determinar a capacidade tampão de um resíduo sólido, ou seja, a capacidade do sólido resistir a redução de pH causada pela lixiviação ácida. Ele envolve a separação de extratos de muitas amostras de resíduos cominuídas utilizando várias soluções lixiviantes com diferentes graus de acidez. Geralmente, a grande capacidade tampão e a grande possibilidade de manter o pH alcalino minimizam o mobilidade do contaminante<sup>40</sup>.

A norma DIN 38144 é utilizada tanto para resíduos quanto para materiais monolíticos. O material com granulometria menor que 10,0 mm é colocado em contato com água destilada, e agitado durante 24 horas<sup>32</sup>.

NEN 7345 é uma norma holandesa onde um sólido monolítico com dimensões de 40X40 mm<sup>2</sup> é imerso em uma solução acidificada, e o seu extrato é avaliado em período que varia entre 0,25 e 64 dias<sup>41</sup>.

O teste EP da legislação espanhola é semelhante ao da EPA. O teste utiliza água deionizada como fluido extrator e o pH é modificado com adição de ácido acético para 5 quando necessário.

A quantidade de água adicionada é 16 vezes a da amostra e há agitação por 24 horas, seguida de filtração <sup>42</sup>.

### 3.4.2 Classificação dos Testes de Lixiviação

Existem basicamente dois tipos de testes de lixiviação: batelada e coluna. Do ponto de vista técnico, os testes podem ser classificadas em dois tipos, aqueles que conduzem a uma condição de equilíbrio durante os ensaios, e aqueles que apontam para aspectos dinâmicos de lixiviação. O primeiro engloba o teste de lixiviação em batelada para material granular, onde o controle de pH é fator importante. Exemplos deste teste são os ensaios que são normatizados pela NBR 10005, EP, TCLP, ANC e DIN. Testes dinâmicos de lixiviação são os testes de difusão para materiais monolíticos e testes de lixiviação em coluna para materiais granulares, onde a dependência do tempo é um fator importante <sup>43</sup>.

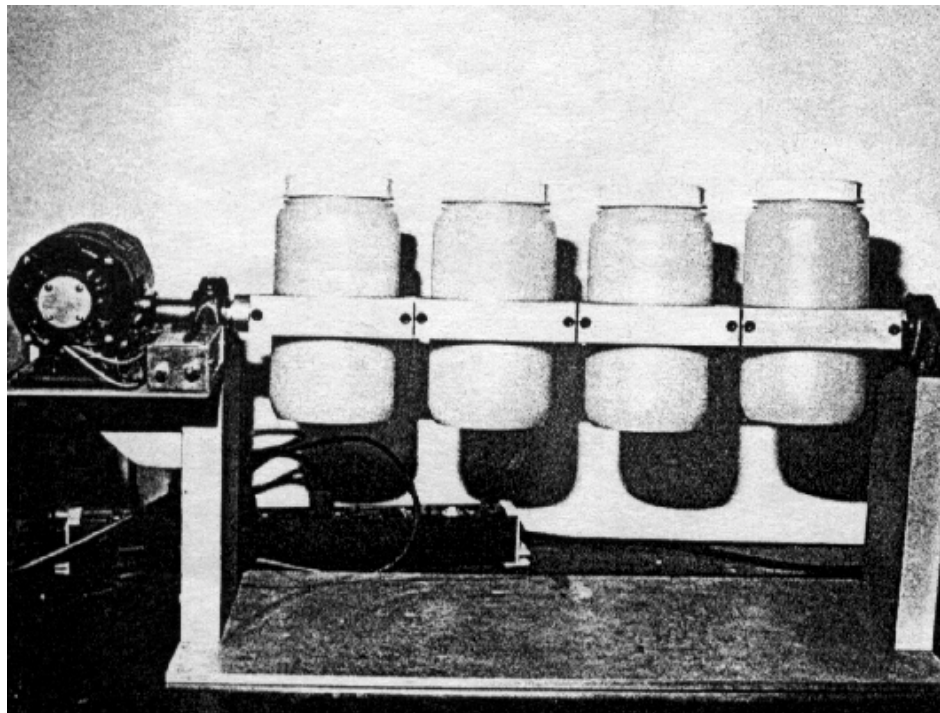
Testes em batelada envolvem agitação de uma amostra de resíduo com um lixiviante por um período de tempo e geralmente com pH controlado (exceção de controle de pH está na norma DIN). O teste é simples, com custo reduzido e muito freqüentemente alcança uma condição de equilíbrio até o final do período de extração. A redução do tamanho da partícula é um recurso utilizado para acelerar o alcance do equilíbrio. Outro tipo de teste em batelada é o que usa como ferramenta a renovação do lixiviante – teste dinâmico. Esse tipo de teste é usado especificamente para resíduos estabilizados na forma monolítica <sup>44</sup>. O teste de lixiviação da NEN 7345 e da ANS 16.1 são exemplos do tipo de procedimento para estes testes. Embora o segundo tenha sido originalmente designado para testar resíduos nucleares estabilizados, os testes de lixiviação dinâmicos têm sido usados como normas de procedimento para a comparação de lixiviabilidade entre diferentes resíduos estabilizados.

Testes em coluna são testes nos quais o lixiviante passa continuamente através do resíduo que está normalmente empacotado dentro de uma coluna. O teste de coluna pode simular mais de perto a real condição de disposição do que o teste em batelada e provê mais informações sobre a cinética do processo de lixiviação. Para permitir a permeação do lixiviante pelo resíduo, o teste de coluna é normalmente realizado com amostras na forma granular que são empacotadas na

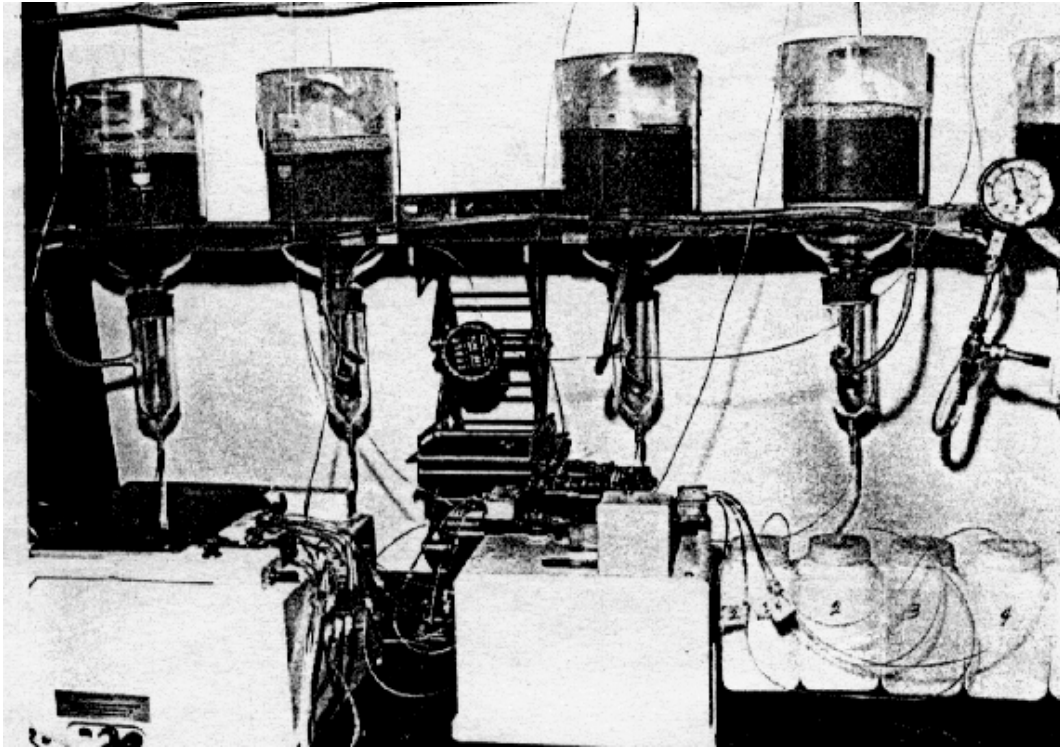
coluna. Logo, ele não pode representar a lixiviação de um resíduo na forma monolítica na disposição real no meio ambiente .

A combinação de modelos e aceleração de certos aspectos de lixiviação em testes em batelada e coluna pode simular um cenário real ao longo do tempo. Isto pode ser obtido através do aumento da passagem de líquido nas colunas ou aumento do volume de líquido em teste batelada. Ambos procedimentos simulam a exposição que naturalmente ocorre em precipitação ao longo do tempo. Testes em batelada podem ser usados para especificar a influência da temperatura, mudança de pH e mudança de potencial de oxidação-redução. A aceleração de experimentos em teste batelada é determinada pela agitação, a qual promove a transferência de massa do sólido para o líquido. Geralmente experimentos em batelada são realizados para alcançar o estado de equilíbrio ou semi-equilíbrio. Testes em coluna normalmente simulam condições reais como escoamento de líquido, transferência de massa e mecanismos de dissolução de uma maneira mais realista. Um modo de acelerar o processo de lixiviação comparado com aquele que acontece na realidade é aumentar a taxa de percolação <sup>45</sup>.

As Figuras 3.5 e 3.6 apresentam os equipamentos usualmente empregados para testes de lixiviação em batelada e em coluna.



**Figura 3.5** Ensaio de lixiviação em batelada para material granular<sup>46</sup>.



**Figura 3.6** Ensaio de lixiviação em coluna para material granular<sup>46</sup>.

### **3.4.3 Fatores que Afetam a Lixiviação**

Muitos fatores influenciam a liberação de contaminantes de materiais monolíticos ou granulares. Estes podem ser divididos em fatores físicos, ou aqueles relacionados com o teste de lixiviação, e fatores químicos, ou relacionados com o material<sup>33,45</sup>.

#### **3.4.3.1 Fatores Físicos**

Os fatores físicos que influenciam a lixiviação estão geralmente relacionados com a maneira de contato entre o líquido e o material sólido, independente das condições na qual o material é

sujeito a lixiviação, se em aterro ou em laboratório. Exemplos de diferentes condições de lixiviação incluem um solo exposto à infiltração da chuva, um concreto exposto à água do mar, um sedimento coberto por água em uma coluna ou um resíduo exposto à percolação da água da chuva <sup>45</sup>.

### ***Área Superficial***

Quando o material sólido apresenta uma grande área superficial há uma dissolução mais eficaz dos constituintes no lixiviado, porque há uma maior área de contato entre este e o líquido lixiviante, de modo que a extração passa a ser maior e mais rápida.

Idealmente, o material sólido deveria ser testado nas mesmas condições físicas nas quais é exposto na natureza ou aterro. Na prática, isto não é possível, deste modo, muitos testes procuram aumentar a área superficial do sólido, através de trituração ou cominuição, para simular a pior condição, já que terá uma área superficial exposta ao líquido lixiviante muito maior do que aquela que ocorre em situação real, e assim acelerar o processo de lixiviação<sup>33</sup>. A norma brasileira NBR 10005 determina que o resíduo deve ter granulometria de 9,5 mm para representar o efeito do manuseio e outras condições ambientais. Este é um teste em condições extremas e para desenvolver um teste em condições mais suaves de lixiviação se utiliza um sólido na forma monolítica, que além de conter informações sobre a migração dos componentes do sólido ao longo do tempo, também nos indica os mecanismos nos quais ocorre a lixiviação <sup>33</sup>.

### ***Propriedade das partículas***

Materiais com partículas de natureza diferentes exibem grandes diferenças de área superficial em função do tamanho médio de cada partícula, do volume e da estrutura interna de poros. Propriedades químicas e mineralógicas de partículas constituintes de solo, sedimentos ou



resíduos podem variar substancialmente. Alguns minerais são mais ou menos solúveis que outros. O pH do lixiviado e potencial de oxidação/redução são governados em grande parte pelo principal elemento mais solúvel. Em uma amostra constituída de uma grande variedade de partículas heterogêneas, a lixiviabilidade, tanto observada em testes em laboratório quanto no campo, reflete a soma de todas as interações. A alta lixiviabilidade de alguns minerais pode ser controlada através da retenção de um constituinte no outro, processo conhecido como estabilização<sup>45</sup>.

### ***Escoamento pela partícula***

No campo, muitas vezes, o escoamento do líquido pela partícula é facilitado pela gravidade. Isto significa que forças cinéticas estão envolvidas. A porosidade do material governa a velocidade com a qual o líquido lixiviante vai passar através das partículas. Materiais com baixos valores de porosidade e baixa permeabilidade não irão transmitir água e conseqüentemente a velocidade do fluxo será baixa. Em um caso extremo de estabilização, massas impermeáveis não conduzem água. Ao invés, água seria forçada a escoar ao redor de um material monolítico. A ocorrência das condições de como ocorre o escoamento está relacionado com as diferenças de permeabilidade entre a matriz e suas vizinhanças.

Em um teste de lixiviação em batelada a taxa relativa do escoamento do líquido pela partícula é função da energia imposta ao sistema e a taxa de fluidos cisalhantes entre parcelas adjacentes de água. Sistemas agitados, onde as partículas permanecem em suspensão e normalmente não decantam, resultam em alto grau de mistura e transferência de massa<sup>45</sup>.

## ***Técnica de Agitação e Equipamento***

Todos os métodos de ensaio de batelada utilizam alguma forma de agitação para promover um contato mais efetivo entre o sólido e o líquido e permitir que se alcance o equilíbrio entre o resíduo e o líquido lixiviante o mais rápido possível. Para uma melhor eficiência do processo, é necessário que o sistema de agitação seja tal que a amostra não permaneça estratificada e que as suas superfícies estejam continuamente em contato com o líquido lixiviante.

Não há analogia para tal técnica de agitação em um moderno aterro de resíduos, onde o lixiviante é normalmente estacionário ou escoar muito lentamente ao redor das partículas do resíduo, e o processo da difusão na lixiviação é limitado. A maior objeção para esta técnica de agitação é a mudança da distribuição do tamanho da partícula do resíduo, o que aumenta a área superficial efetiva exposta ao lixiviante <sup>45</sup>.

## ***Características do Lixiviante***

Na prática, o lixiviante deveria ser aquele que está em contato com o resíduo no aterro. A composição química do lixiviante deveria simular às condições ambientais, como por exemplo, a concentração salina (água do mar), a presença de CO<sub>2</sub>, a presença de acidez (chuva ácida) e casos particulares de águas residuárias industriais<sup>4</sup>. No entanto, esta condição é impossível de reproduzir em testes de lixiviação em laboratório. A tendência das normas existentes é utilizar uma solução lixiviante agressiva com pH moderadamente baixo <sup>33</sup>.

Lixiviantes ácidos são utilizados para aumentar a solubilidade de fases minerais contidas em resíduos potencialmente perigosos, promover o desprendimento de espécies catiônicas sorvidas e promover o colapso físico e químico da matriz com certos tipos de resíduos, resultando em um aumento de lixiviação <sup>37</sup>.

É necessário que o lixiviante seja uma solução de fácil preparação e reprodutibilidade. A escolha de soluções levemente ácidas que utilizam ácido carbônico ou ácido acético são as mais utilizadas por simular sistemas mais naturais e mais estáveis.

### ***Proporção lixiviante/sólido (L/S)***

Resíduos, especialmente após tratamentos de estabilização, apresentam uma grande quantidade de componentes solúveis que podem ter a solubilidade de certos constituintes reduzidas quando a proporção lixiviante/sólido (L/S) é baixa. Geralmente altas taxas de L/S são mais apropriadas <sup>4</sup>.

### ***Tempo de Contato***

A finalidade do tempo é alcançar ou aproximar-se do equilíbrio entre o sólido e o líquido em um tempo razoável. A maioria das normas de lixiviação em batelada adotam este tempo entre 18 e 24 horas<sup>33</sup>. Ensaio em coluna e com materiais monolíticos apresentam variações de dias a horas de ensaio.

### ***Temperatura***

A solubilidade dos constituintes é função da temperatura, e testes de lixiviação são, essencialmente, função da solubilidade das espécies investigadas. Deste modo, a temperatura pode influir diretamente na lixiviabilidade dos constituintes. Como uma série de fatores influenciam a temperatura em um aterro, normalmente a temperatura padrão para os testes de lixiviação é considerada como sendo a temperatura ambiente (20-25°C) <sup>33</sup>.

### 3.4.3.2 Fatores Químicos

Os fatores químicos que influenciam a lixiviação estão relacionados com os processos que controlam a solubilidade dos sólidos, como:

- a influência do pH no controle da solubilidade de fases químicas específicas;
- a influência de solúveis inorgânicos e agentes complexantes orgânicos mobilizando constituintes insolúveis;
- o papel do potencial de oxidação-redução na variação da solubilidade do constituinte;
- processos de reprecipitação ou processos de sorção onde inicialmente foram dissolvidos constituintes que retornam à fase sólida.

Muitos destes fatores, como a complexação com agentes orgânicos ou inorgânicos, são freqüentemente dependentes do pH. O potencial redox está diretamente relacionado ao pH e a variação de um resulta em mudanças no outro. Finalmente, a reprecipitação ou sorção é função do pH. Pode-se concluir, então, que o pH tem papel decisivo na lixiviabilidade de constituintes de um resíduo sólido.

### *Equilíbrio e Cinética Química*

Muitas das reações de dissolução química que ocorrem nos sólidos são relativamente rápidas. Isto permite o uso de reações de equilíbrio constantes para descrever o sistema de lixiviação. Outras reações são relativamente lentas. Exemplos incluem algumas reações de sorção e reações de remineralização. Reações cinéticas são normalmente descritas como taxa de aparecimento de um soluto em solução de um sólido de dissolução lenta, que é função de parâmetros do sistema

como temperatura e pH. Mudanças no pH ou potencial redox durante o experimento podem conduzir para ajuste momentâneo do equilíbrio da lixiviação. Porém, a variação pode afetar dramaticamente a dissolução do constituinte.

Quando um sistema está em equilíbrio, é possível quantificar a massa do constituinte em solução em relação à massa remanescente em equilíbrio na fase sólida. Com o sistema se aproximando do equilíbrio, a velocidade de transferência de massa da fase sólida para a solução diminui. O equilíbrio final da distribuição de massa entre as duas fases descreve a condição de equilíbrio<sup>45</sup>.

## ***pH***

O controle do pH é um fator extremamente importante na avaliação da lixiviabilidade de metais. Muitos metais exibem um aumento na solubilidade em baixos ou altos valores de pH, e outros constituintes podem exibir uma máxima solubilidade em pH neutros.

A precipitação de hidróxidos metálicos é a reação química mais importante em sistemas de lixiviação, e também depende do pH. Os metais podem precipitar na forma de sais como carbonatos, silicatos, sulfatos e outras espécies inorgânicas não metálicas<sup>4</sup>.

O pH na lixiviação é normalmente governado pela dissolução da principal fase mineral do sólido ou pelo CO<sub>2</sub> atmosférico. O pH inicial do lixiviante e o pH do equilíbrio podem diferir grandemente, principalmente se a razão líquido/sólido (L/S) é pequena e fase sólida domina o sistema.

Em termos de controle de pH, a distinção entre sistemas fechados da atmosfera e sistemas abertos para a atmosfera precisa ser feita. Em muitos casos, o pH pode ser fortemente afetado pelo CO<sub>2</sub> do ar. Isto é particularmente importante em lixiviados coletados em laboratório em experimentos de coluna e lixiviados coletados em aterros. O efeito é maior no último caso, onde a exposição a atmosfera é mais longa. O pH pode ser influenciado por fatores biológicos, onde alterações podem ser causadas indiretamente por formação de CO<sub>2</sub> através da degradação biológica de matéria orgânica<sup>45</sup>.

## ***Potencial Redox***

A presença de agentes redutores ou oxidantes pode originar trocas no estado de valência de alguns metais, afetando sua mobilidade através de uma matriz sólida. Cromo é um dos poucos exemplos da influência do estado de valência na solubilidade dos constituintes; arsênio é o outro. Alguns metais também podem mudar sua especificação como cátion ou ânion facilmente conforme o seu potencial redox. Metais como Cr, Mn, Fe e Ni têm mais de uma possível valência em sistemas aquosos<sup>33</sup>.

Em condições redutoras, normalmente, a lixiviação dos metais diminui e a presença do oxigênio do ar, é um fator oxidante natural importante<sup>4</sup>.

## ***Sorção***

Muitas fases sólidas minerais têm propriedades sortivas e são capazes de ligar constituintes dissolvidos sobre a superfície através de reações de sorção. Reações de sorção envolvem as moléculas e íons que podem aderir-se a superfície do sólido através de ligações iônicas, que são enlaces muito fortes, e ligações covalentes e força de van der Waals, que são força mais fracas.

Este fenômeno é muito significativo e se produz porque na superfície do sólido as forças de coesão não estão equilibradas e, portanto, ocorre uma atração de moléculas e íons para a superfície do sólido<sup>4</sup>. Portanto, a carga da superfície nos locais de sorção determina se são retidos cátions ou ânions. Ligações fortes significam que as chances de uma espécie sorvida passar para dessorvida são pequenas, a menos que as condições no lixiviado em termos de pH e potencial redox varie significativamente<sup>45</sup>.

Os fatores que mais influenciam na capacidade de sorção de moléculas e íons é primeiramente o pH, seguido pela área superficial, tamanho da partícula, forma e porosidade do sólidos.

## ***Complexação***

Na presença de agentes complexantes específicos, constituintes que não seriam solúveis em condições normais no lixiviado podem ser mobilizados e alcançar concentrações que excedem a concentração de equilíbrio da fase mineral presente no sistema <sup>45</sup>.

### **3.4.4 Mecanismos de Lixiviação**

Para qualquer constituinte de um sólido lixiviar, ele necessita primeiramente dissolver-se na água do poro da matriz sólida ou no lixiviante que permeia o sólido. Algumas espécies dissolvem mais lentamente que outras, sendo a taxa de solubilização controlada pela constante de solubilidade ( $K_{ps}$ ) de cada componente e pela concentração da solução próxima a superfície do sólido. Neste caso, a lixiviação é controlada por fenômenos de transporte na camada limite, onde a dissolução é rápida, até que ocorra a saturação do lixiviante. Esta saturação ocorre quando se alcança o equilíbrio entre o sólido e o lixiviante.

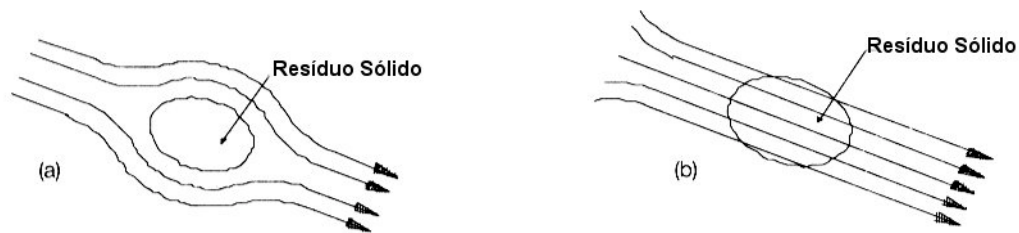
### ***Transporte através do sólido***

Mecanismos de lixiviação são bastante complexos e a taxa de lixiviação dos constituintes de um resíduo pode ser controlada por difusão <sup>47</sup>.

Difusão é um fenômeno no qual ocorre movimentação de íons ou moléculas de um meio que pode ser sólido, líquido ou gasoso, a partir de zonas de maior concentração para as de menor concentração. Assumindo que um sólido está em equilíbrio quando a lixiviação inicia, a difusão é governada pela diferença do potencial químico (concentração) entre o sólido e o líquido

lixiviante. O potencial químico criado provoca a migração dos constituintes do sólido para o líquido<sup>33</sup>.

Os testes de lixiviação baseados em mecanismos de difusão podem ser de dois modos: aqueles em que o lixiviante passa ao redor do resíduo (lavagem superficial), e aqueles que o lixiviante é forçado através do resíduo (*flow-through*), conforme Figura 3.7.



**Figura 3.7** Regime de escoamento do lixiviante: a) lixiviante escoando ao redor do resíduo; b) lixiviante escoando através do resíduo (*flow-through*)<sup>44</sup>.

Os mecanismos dos dois tipos de testes são bastante diferentes devido à diferença do regime de escoamento do lixiviante pelo resíduo. No *flow through*, o transporte do contaminante é em uma direção, como um resultado global da ação de difusão-dispersão. Este modelo de lixiviação é diferente da lavagem superficial, onde o lixiviante é governado principalmente por difusão em todas as direções e o efeito da dispersão não é significativo.

Testes de lixiviação *flow-through* ocorrem quando o resíduo estabilizado é mais permeável que o material da vizinhança, ou quando em um aterro o resíduo estabilizado degrada para um estado no qual permite que água do solo possa permear o resíduo através da porosidade da matriz sólida. Neste caso, o lixiviante carrega consigo a fração móvel do contaminante. Ao mesmo tempo, a fração imóvel é continuamente estabilizada para que se restabeleça o equilíbrio. O lixiviante que escoar pelos poros de uma matriz sólida carrega a fração móvel e causa aceleração no gradiente de concentração do contaminante acelerando o processo. Em função da sua



habilidade de acelerar processos de lixiviação, testes de lixiviação *flow-through* são métodos que podem ser utilizados no estudo do comportamento de resíduos solidificados.

O mecanismo com lavagem superficial ocorre quando um resíduo é menos permeável que o material da sua vizinhança. Neste caso os contaminantes são carregados da superfície da matriz sólida. Um gradiente de concentração então cria-se do centro do resíduo até a interface do lixiviante e o contaminante difunde através do poro do resíduo que está saturado com o lixiviante.

Testes de lixiviação dinâmicos são grandemente utilizados para resíduos perigosos estabilizados. A taxa de lixiviação dos contaminantes depende do processo de difusão e a difusibilidade é dependente da frequência de renovação do lixiviante e do gradiente de concentração do contaminante do centro da matriz para a interface sólido-líquido<sup>44</sup>.

Poon e Chen desenvolveram uma equação para ensaio de lixiviação *flow-through* baseados em teorias de difusão e outras teorias de transporte de massa. Para um teste de lixiviação *flow-through*, a equação desenvolvida considerou o que balanço material é afetado por difusão, dispersão, adsorção/dessorção e reações químicas, ficando a equação do balanço material descrita como<sup>48</sup>:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - R$$

Onde:

C = concentração do contaminante na amostra (mg/L)

t = tempo (s)

$D_e$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

R = fração da produção de contaminante móvel, causado por reações químicas e absorção/dessorção.

x = distância ao longo amostra (cm)

u = velocidade do lixiviante (cm/s)

Para aplicar esta equação, são necessárias condições básicas como <sup>48</sup>:

- a) quando  $t=0$ , os contaminantes estão uniformemente distribuídos no espaço da amostra e a concentração é zero em  $x=0$ ;
- b) o lixiviante escoa com velocidade uniforme  $u$ ;

Para testes dinâmicos, onde somente o efeito da difusão é considerado, Hinsenveld e Bishop propuseram um balanço material baseado na Lei de Fick, onde <sup>48</sup>:

$$(\sum a_n/A_o) * (V/S) = 2 (De/\pi)^{1/2} * t^{1/2}$$

Onde:

$A_o$  = quantidade inicial de contaminante presente na amostra

$a_n$  = perda de contaminante durante o período de lixiviação

$S$  = área superficial da amostra exposta ( $\text{cm}^2$ )

$V$  = volume da amostra ( $\text{cm}^3$ )

$D_e$  = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$t$  = tempo de lixiviação (s)

### ***Transporte através da camada limite sólido-líquido***

Em muitos cenários de lixiviação, a interface sólido-líquido pode criar uma condição para a lixiviação, conhecida como fenômeno eletroquímico. A velocidade com a qual o sistema entra em equilíbrio é frequentemente limitada pela densidade e natureza da camada limite.

A camada limite sólido-líquido é freqüentemente descrita como “dupla camada elétrica”. Em qualquer interface entre duas faces, há uma distribuição desigual de cargas elétricas, com uma carga negativa de um lado e uma correspondente carga positiva de outro. Para que a neutralidade elétrica seja alcançada, as cargas precisam equivaler-se dos dois lados. A distribuição desigual de cargas dá lugar a um potencial pela interface conhecido como Potencial Zeta. Potencial Zeta é medido no local onde ocorre a difusão na camada e é a diferença de potencial entre o plano de cisalhamento entre a superfície e a solução<sup>33</sup>.

A dupla camada se descreve como uma capa elétrica onde os íons de sinais contrários se dispõem formando uma capa paralela na superfície e a uma distância específica (espessor da capa), que depende das dimensões dos íons e moléculas que formam a capa. Este fato pode ser observado na Figura 3.8.

A densidade efetiva da “dupla camada” é dada pela equação abaixo:

$$1/k = [(e_r e_0 RT)/(4\pi F^2 \Sigma C_1 Z_1^2)]^{1/2}$$

Onde,

$e_r = (e/e_0)$  = constante dielétrica da solução

$e$  = permissividade estática da solução

$e_0$  = permissividade do vácuo

$R_0$  = constante dos gases

$F$  = constante de Faraday

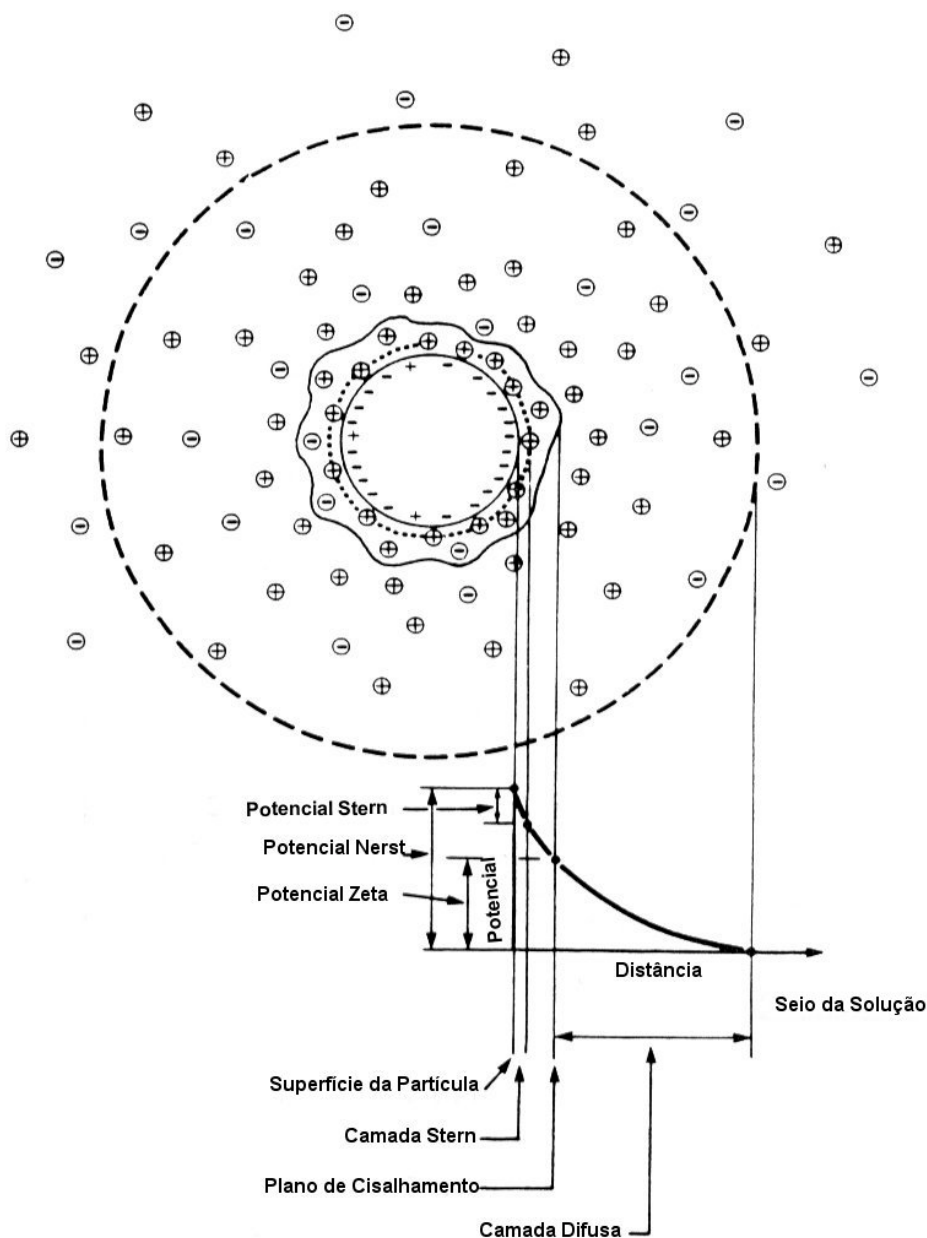
$C_1$  = concentração molar de íon em solução

$Z_1$  = valência do íon em solução

$T$  = temperatura

Como muitas espécies se movimentam do sólido para a solução, elas necessitam atravessar a camada de interface. De acordo com a equação acima, verifica-se que a densidade efetiva é

inversamente proporcional à valência dos íons na solução e diretamente proporcional à temperatura e constante dielétrica. Na água pura, com alta constante dielétrica, o efeito elétrico estende a camada para longe da solução; na presença de eletrólitos, a camada é comprimida.



**Figura 3.8** Transporte através da camada limite sólido-líquido<sup>33</sup>.

## ***Reações químicas***

Geralmente, lixiviações realizadas em laboratórios não consideram as reações químicas. Por outro lado, lixiviações que ocorrem em locais “reais” são influenciadas por reações químicas. Chuva, águas de superfície e águas subterrâneas contêm constituintes que podem aumentar ou diminuir as taxas de lixiviação. Potencial redox, ânions como carbonatos, sulfatos e silicatos, agentes orgânicos ou adsortivos também podem afetar a lixiviação. Precipitados podem passar resíduos das partículas, reduzindo a velocidade ou bloqueando completamente o transporte através do sólido ou da camada limite por entupimento dos poros e a alcalinidade dos resíduos pode neutralizar lixiviantes ácidos.

Por outro lado, agentes quelantes podem aumentar a solubilidade prevenindo precipitação e conversão de espécies iônicas em complexos iônicos solúveis, prevenindo saturação no lixivante das espécies iônicas. Condições oxidantes podem aumentar a taxa de solubilização de algumas espécies, enquanto que um ambiente de redução pode fazer o mesmo por outras.

### **3.5 Estabilização de Resíduos**

Solidificação/estabilização (s/s) é uma técnica largamente utilizada para o tratamento de solo e para o tratamento final de uma ampla variedade de resíduos, sejam eles sólidos ou líquidos, através da redução do seu potencial perigoso, com a conversão dos contaminantes para uma forma menos solúvel, móvel ou tóxica<sup>49,50</sup>.

A técnica envolve a mistura de agentes ligantes, podendo ser orgânicos ou inorgânicos, com os resíduos, a fim de gerar uma matriz solidificada, na qual os constituintes dos resíduos ficam imobilizados. Como resultado, os resíduos são convertidos em um material monolítico ou granular, com melhores propriedades de manuseio e reduzida permeabilidade<sup>51,52</sup>.

O processo é normalmente utilizado quando tem-se um resíduo perigoso e necessita-se dispô-lo em aterro, ou quando tem-se um resíduo e pretende-se usá-lo como matéria-prima para a produção de um material.

Outros termos como imobilização, fixação e encapsulamento são utilizados para se referir a técnica s/s. Solidificação e estabilização são preferidas porque elas incorporam a variedade de mecanismos que podem contribuir para a imobilização dos contaminantes nesta tecnologia.

Solidificação refere-se ao processo no qual aditivos ou ligantes são adicionados aos resíduos para melhorar as suas características físicas e produzir um sólido de alta integridade estrutural (massa solidificada). Os aditivos aumentam a resistência, diminuem a compressibilidade e a permeabilidade do resíduo. Na solidificação, não há necessariamente interação química entre os resíduos e os ligantes<sup>51,53</sup>.

Estabilização é o processo no qual o contaminante fica total ou parcialmente encapsulado, mediante a adição de um ligante, convertendo o resíduo para uma forma mais estável quimicamente, minimizando a velocidade de migração do contaminante e reduzindo seu nível de toxicidade. A função do ligante é melhorar o manuseio e as características físicas do resíduo, diminuir a superfície através da qual ocorrem a transferência do contaminante, limitar a solubilidade do contaminante no resíduo e reduzir a toxicidade dos contaminantes. Durante esta conversão, estão envolvidas reações físico-químicas que são responsáveis pela diminuição da mobilidade e toxicidade do contaminante<sup>54</sup>.

Alguns materiais são tratados somente com o propósito de solidificação e outros somente com o propósito de estabilização, mas muitos são tratados com ambos propósitos<sup>53</sup>.

Isoladamente, as propriedades físicas ou químicas não são suficientes para prever se o processo de tratamento tem ou não capacidade de reter os poluentes. O sucesso de um processo de tratamento de resíduos empregando tecnologias s/s pode ser avaliado através de testes químicos de lixiviação.

### **3.5.1 Aplicação**

Os processos s/s são efetivos no tratamento de uma variedade de resíduos perigosos, e sua importância se deve ao fato de que esta é uma técnica suficientemente flexível para acomodar misturas de contaminantes e suficientemente econômica para ser usada no tratamento de grandes volumes de resíduos, já que utiliza equipamentos simples de baixo preço.

A aplicação pode se dar em resíduos provenientes de diferentes tipos de indústrias, como metalúrgica, química e petroquímica, os quais incluem cinzas de incineradores, lodo resultante do tratamento de águas residuais e refino de metais, resíduos de galvanoplastia e até mesmo resíduos de plantas de energia nuclear <sup>51,54</sup>.

No caso de contaminantes de solo, s/s é uma técnica relativamente econômica e é um método versátil para o tratamento de uma grande quantidade de material com uma variedade de contaminantes. Os contaminantes tratados geralmente são compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo metais <sup>50,54</sup>.

A utilização deste processo é geralmente mais apropriada no tratamento de materiais contendo resíduos inorgânicos, principalmente aqueles que contêm metais perigosos, orgânicos semi-voláteis e/ou não-voláteis. Para orgânicos voláteis, a escolha da s/s, como alternativa de tratamento de resíduos não é a mais indicada. Entretanto, baixos níveis de contaminantes orgânicos voláteis podem estar presentes, devendo então ser levada em consideração a possível liberação desses compostos orgânicos durante o processo de tratamento <sup>50</sup>.

### **3.5.2 Tecnologia de Estabilização/Solidificação**

Um processo de fixação ideal torna os constituintes perigosos quimicamente não reativos ou estáveis, de forma a se obter segurança na reutilização ou disposição final de um resíduo. Para ser totalmente eficaz, o processo de tratamento deve gerar um produto final com boa estabilidade dimensional, resistência mecânica e às intempéries, além de ser compatível com o meio ambiente.

Processos s/s são considerados métodos não-destrutivos para a imobilização dos constituintes dentro do resíduo, pois ele não remove e nem reduz a quantidade dos constituintes. O processo é baseado na sorção física, encapsulamento ou mudança da forma físico-química do poluente no resíduo, originando um produto menos suscetível a lixiviação <sup>54</sup>.

O ligante a ser utilizado no processo s/s, para uma melhor eficiência, deve apresentar compatibilidade química com o resíduo, capacidade de imobilizar os contaminantes, e na medida do possível, apresentar baixo custo. Os ligantes inorgânicos mais comuns são misturas de:

cimento portland, cal e cinzas volantes, poeira de fornos (cal e cimento), cimento portland e cinzas volantes, cimento portland e cal, cimento portland e silicato de sódio<sup>33</sup>.

Além da utilização de ligantes convencionais, o processo s/s também pode utilizar aditivos e materiais sorventes para promover o desenvolvimento das propriedades físicas e químicas específicas.

Para uma maior eficiência no resultado final, o processo pode ser precedido de um pré-tratamento. O pré-tratamento pode ser considerado uma forma de aperfeiçoamento do desempenho dos processos s/s, uma vez que é capaz de promover o ajuste de certas características do resíduo<sup>55</sup>. Pode-se dizer que o pré-tratamento objetiva<sup>54</sup>:

- a) melhoramento das características de manuseio do resíduo, o que é evidenciado quando o resíduo apresenta uma alta viscosidade ou excesso de líquidos e é utilizado o pré-tratamento de secagem ou adição de sorventes;
- b) aumento da compatibilidade resíduo-ligante;
- c) remoção dos constituintes responsáveis por interferências, como por exemplo, cianeto, sais higroscópicos e compostos orgânicos voláteis.

Os processos s/s são classificados conforme o tipo de ligantes que são utilizados. São considerados processos inorgânicos aqueles que utilizam como ligantes materiais inorgânicos como cimento, pozolana e cal; e processos orgânicos são aqueles que utilizam como ligantes materiais termoplásticos e termofixos, como asfalto, polietileno e poliéster, entre outros.

### **3.5.2.1 Processos Inorgânicos**

Atualmente, os sistemas de tratamentos baseados em processos pozolânicos ou cimentosos têm sido bastante utilizados, devido ao fato de apresentarem mecanismos de controle



de contaminantes, incluindo mudanças na solubilidade, em função do controle de pH, formação de espécies químicas insolúveis e encapsulamento<sup>56,57</sup>.

### ***Processo à Base de Materiais Cimentosos***

Dentre os métodos de imobilização, a técnica baseada na adição de cimento é, sem dúvida, o método mais econômico, devido ao baixo custo da própria matéria-prima e ao investimento inicial, que requer equipamentos comuns de mistura. A combinação destas vantagens, aliadas à tecnologia de manuseio e às características do cimento, fazem deste processo um método econômico e tecnicamente viável.

O cimento portland tem sido provavelmente o ligante inorgânico de maior diversidade de aplicação em uma ampla faixa de resíduos, pois devido ao alto valor de seu pH, é efetivo na imobilização de muitos metais tóxicos por precipitação ou sorção<sup>53</sup>.

Cimento portland é um *clinker* anidro, que contém aluminato tricálcio, silicato de cálcio, silicato tricálcio e outros componentes, e é obtido através da queima de uma mistura de cal, argila e outros silicatos, a altas temperaturas. Quando misturado com água, o cimento é hidratado, formando posteriormente um sólido rígido. Com a hidratação, forma-se uma matriz fibrilar que incorpora os resíduos adicionados na massa monolítica. A água livre necessária ao processo de cimentação pode estar presente no resíduo em quantidade suficiente ou, então ser adicionada<sup>54</sup>.

Os processos de tratamento através da técnica s/s têm como propósito alcançar um bom desempenho no tratamento do resíduo, isto significa, a redução da mobilidade dos contaminantes, diminuição dos líquidos livres e, ocasionalmente, o aumento da resistência do material residual tratado. Os processos baseados na adição de cimento acompanham estes objetivos, conforme acontece a formação de um sólido granular ou monolítico que incorpora o material residual e imobiliza os contaminantes nele presentes.

Os processos de cimentação retêm a água livre, aumentam o pH e alteram outras propriedades químicas da mistura, conferindo redução da área superficial e aumento da resistência do material. Este processo é particularmente eficiente para resíduos com elevados teores de metais tóxicos, uma vez que no pH da mistura, diversos cátions de múltiplas valências

são convertidos em hidróxidos e carbonatos insolúveis. Os íons metálicos também podem ser incorporados na estrutura cristalina que os minerais de cimento formam.

### ***Processo à Base de Materiais Pozolânicos***

Reações pozolânicas ocorrem quando compostos de sílica e alumina interagem com cal e água para produzir um material com grande coesão. Mas essas reações não sofrem cimentação sozinhas, e isso só é possível quando as pozolanas são combinadas com cal ou cimento e água a temperatura ambiente. Produtos de reações pozolânicas são similares àqueles obtidos na hidratação do cimento, a única diferença é que enquanto as reações cimentosas produzem cal, os materiais pozolânicos o consome<sup>50</sup>.

Os materiais pozolânicos mais comumente utilizados são as cinzas volantes, poeiras de fornos de cal, escórias de alto forno. O uso destes materiais, para consolidar outros, é vantajoso, pois eles apresentam pequeno ou nenhum valor comercial.

### **3.5.2.2 Processos Orgânicos**

Os processos orgânicos têm usualmente sua aplicação mais limitada a tipos especiais de resíduos. A utilização deste tipo de ligante é desfavorecida em relação aos inorgânicos, que são os preferidos em função do seu baixo custo e facilidade de aplicação. Os ligantes orgânicos mais utilizados são o asfalto, polietileno, poliéster, polibutadieno e epóxi.

São dois os tipos básicos de processos s/s utilizando ligantes orgânicos: os termoplásticos e termofixos com polímeros orgânicos.

Processos termoplásticos envolvem a secagem do resíduo e sua dispersão através da matriz plástica. O resíduo é misturado dentro de uma massa plástica fundida, a qual é então

resfriada, incorporando o resíduo em um rígido sólido. O mais comum material termoplástico utilizado é o asfalto <sup>54</sup>.

Imobilização em polímeros termofixos envolve a mistura do resíduo com monômeros reativos, os quais se unem para formar um sólido, incorporando o resíduo. Os processos à base de uréia formaldeído são os mais usuais. Normalmente, não há reação direta entre os constituintes do resíduo e o polímero. Deste modo, processos termofixos não insolubilizam, destroem ou modificam os constituintes perigosos dos resíduos. Por melhor dizer, o efeito de muitos processos termofixos é o de microencapsulamento do resíduo, e o processo é potencialmente aplicado para uma grande variedade de resíduos <sup>33</sup>.

Os ligantes orgânicos também estão sujeitos à deterioração por fatores ambientais, tais como ação biológica ou exposição à luz ultravioleta. Entretanto, a estabilidade, a longo prazo, de ligantes orgânicos para processos s/s irá depender das características físico-químicas de disposição e reutilização ambiental.

### **3.5.3 Mecanismos de Imobilização**

Processos de estabilização de resíduos podem envolver mecanismos físicos, químicos ou uma combinação dos dois. Estabilização física provoca uma mudança na forma física do resíduo, mas não necessariamente há ligação química dos constituintes do resíduo. A estabilização química provoca mudança no estado químico dos constituintes do resíduo, para que estes adquiram menor solubilidade em água.

#### **3.5.3.1 Mecanismos Físicos de Imobilização**

Os mecanismos físicos de s/s operam por confinamento dos constituintes do resíduo em uma certa área. Ou seja, os constituintes podem ou não ocorrer em uma forma solúvel, mas uma ou

mais barreiras físicas previnem sua imobilização. O aprisionamento por barreiras é um método satisfatório, desde que a barreira permaneça estável. O encapsulamento é o método mais usado para aprisionamento de resíduos.

Técnicas de encapsulamento usam materiais que bloqueiam os constituintes do resíduo na forma de um sólido estável, preferencialmente como um sólido monolítico com alta força de coesão e baixa lixiviabilidade. Os constituintes do resíduo são dispersos através da matriz de ligante orgânico ou inorgânico que os isola fisicamente. A eficiência do isolamento depende da permeabilidade da matriz e do grau de mistura dos constituintes dos resíduos na matriz. Encapsulamento de resíduos inorgânicos é geralmente acompanhada de estabilização química, mas encapsulamento de resíduos orgânicos normalmente ocorre sem interação química<sup>33</sup>. Existem basicamente três níveis de encapsulamento: microencapsulamento, macroencapsulamento e embutimento.

O termo microencapsulamento descreve um processo de adsorção ou aprisionamento dos contaminantes nos espaços porosos do material cimentado. Os contaminantes são partículas de resíduos finas que podem não ser visíveis a olho nu<sup>33</sup>.

O termo macroencapsulamento descreve um processo de revestimento do resíduo sólido ou resíduo cimentado com uma camada impermeável, como termoplástico ou sílica amorfa. O sucesso deste método depende tanto da efetividade das reações de revestimento como da homogeneidade da mistura.

O termo embutimento descreve um processo de incorporação de uma grande massa de resíduos em uma matriz sólida antes da disposição. Exemplos deste tipo de resíduo são os resíduos médicos sólidos (por exemplo, seringas) e objetos radioativos. Este processo é usado em situações onde é impraticável a redução do volume do resíduo e o resíduo é perigoso o suficiente para ser tratado para posterior disposição.

Os sorventes são extensivamente utilizados para prevenir a perda de resíduos líquidos e melhorar características de manuseio. Materiais como certas argilas e vermiculita são atrativas para uso em função do seu baixo custo e fácil manuseio. O principal problema da utilização dos sorventes é a sua lixiviabilidade em certas circunstâncias, como quando ocorre supersaturação do material sorvente<sup>33,54</sup>.

### 3.5.3.2 Mecanismos Químicos de Imobilização

Diferentes mecanismos químicos de s/s estão presentes em resíduos inorgânicos e orgânicos. O comportamento químico para a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos em solução aquosa são diferentes, conduzindo a diferentes tipos de comportamento de lixiviação.

Especificamente para os resíduos inorgânicos, como para as escórias estudadas neste trabalho, diferentes aspectos devem ser observados.

#### *Solubilidade*

As reações químicas dos constituintes de resíduos inorgânicos estão baseadas em reações de hidrólise. O termo hidrólise significa que uma substância, normalmente um metal, reage com a água, formando um novo composto metálico iônico ou neutro, que pode formar espécies complexas ou hidrolizadas por precipitação.

Os compostos metálicos apresentam diferentes solubilidades entre si. É possível se fazer a comparação entre as solubilidades de diferentes compostos metálicos, através da análise do produto de solubilidade, de acordo com as reações de dissolução destes metais. Quanto mais alto é o produto de solubilidade, mais baixa é a solubilidade, tornando-o mais estável.

A concentração de íons metálicos aumenta com o decréscimo do pH. Espécies hidroxiladas, que são formadas em pH baixo ou alto, também são sensíveis ao pH e afetam a solubilidade da fase sólida. O grau de lixiviação dos resíduos tratados difere de metal para metal, como consequência dos mecanismos de imobilização.

### ***Efeitos das Condições Alcalinas***

Outro mecanismo de imobilização diz respeito à formação de sólidos por coprecipitação ou floculação de espécies iônicas compatíveis. A solubilidade destas espécies formadoras dos coprecipitados é menor em relação à solubilidade da espécie pura. Por exemplo, a concentração de Cr III é muitas vezes menor em solução que está em equilíbrio com  $\text{Cr(OH)}_3$  -  $\text{Fe(OH)}_3$  que aquelas que estão em equilíbrio com hidróxido de cromo puro<sup>58</sup>.

Existe uma faixa de pH na qual os compostos apresentam solubilidade mínima. Para a maioria dos hidróxidos metálicos, esta faixa encontra-se entre 7,5 e 11. Isto quer dizer que a solubilidade aumenta sob condições extremamente alcalinas, assim como sob condições ácidas. Quando o material residual sob consideração para tratamento contiver um número de diferentes metais, é possível que a solubilidade mínima destes metais não coincida. O melhor recurso para esses casos pode ser a precipitação dos contaminantes em outra fase que não hidróxido.

Os álcalis mais comumente escolhidos para o controle do pH são cal ( $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca(OH)}_2$ ), carbonato de sódio ou hidróxido de sódio. A maioria dos reagentes usados como agentes ligantes nas reações de solidificação atuam também como controladores de pH. Os ligantes alcalinos incluem cimento portland, cimento e cal de fornos, e silicato de sódio<sup>33</sup>.

Soluções tampões podem ser utilizadas para minimizar as variações de pH. Elas são capazes de manter o pH do resíduo em um valor alvo por um longo período de tempo, o que promove a estabilidade a longo prazo.

### ***Efeito do Potencial Redox***

Potencial redox é um outro importante parâmetro utilizado na tecnologia s/s, porque envolve reações de oxidação-redução.

O controle do potencial redox de um resíduo é importante porque possibilita a conversão de estados de valência dos metais para uma valência mais favorável a precipitação.

Para que compostos metálicos ou semi-metálicos formem compostos de baixa solubilidade são adicionados agentes redutores ou oxidantes, a fim de que estes precipitem, e se necessário, mudem seu estado de valência para a forma mais estável. Deve-se dar grande atenção para as condições de pH do meio porque elas influenciam na formação do precipitado.

Um ajuste no estado de oxidação de um contaminante para que este possa adquirir menor solubilidade é um importante aspecto da estabilização química. Entretanto, este objetivo perde a validade se o resíduo é disposto ou reutilizado em um ambiente que apresente um estado de oxidação muito diferente do seu. Ao longo do tempo, a estabilidade de um resíduo somente pode ser assegurada se o estado de oxidação do resíduo tratado e do seu ambiente de disposição ou reutilização forem similares.

### ***Silicatos Metálicos***

Geralmente, os resíduos a serem tratados são uma mistura heterogênea de constituintes com sólidos em suspensão e líquidos imiscíveis. As reações entre os sais metálicos em solução e os silicatos solúveis originam produtos insolúveis com características pouco conhecidas. As propriedades químicas e físicas dependem das condições de temperatura, concentração, taxa de adição, especificação iônica e pH. O pH é um fator importante porque ele influencia na adsorção dos íons metálicos pelo silicato solúvel. A adsorção ocorre quando o pH está uma ou duas unidades abaixo do ponto de precipitação do hidróxido.

A forma como os íons metálicos são incorporados na estrutura deste material ainda é polêmica. Acredita-se que o silicato de cálcio hidratado, ou CSH, incorpora íons metálicos dentro da matriz silicato durante as reações de hidratação.

Se o metal é precipitado como um sólido de baixa solubilidade, ele reage gradualmente com o silicato, se a reação é favorável, antes de reagir com outros íons do sistema, como o cálcio, por exemplo. Como resultado, a matriz sólida irá encapsular o metal sólido na forma de hidróxidos, sulfetos ou carbonatos, segundo mecanismos físicos descritos anteriormente.

### 3.6 Estabilização de Resíduos em Materiais Cerâmicos

Materiais cerâmicos são materiais não-metálicos inorgânicos geralmente submetidos à temperatura elevada durante a produção ou uso. Como esta definição sugere, o conceito de cerâmica engloba espectro bastante amplo de materiais e processos de fabricação. A cerâmica vermelha é a parte da indústria cerâmica que trabalha com artefatos produzidos a partir de argilas, resultando em um produto final cuja cor é avermelhada. Seu principal campo de aplicação é como material estrutural utilizado na construção civil.

As suas características são, ao lado de sua natureza química, influenciadas decisivamente pelos constituintes microestruturais como tipo, quantidade, tamanho, forma, orientação e distribuição das fases presentes. Estes fatores, muitos resultantes dos parâmetros processuais de fabricação, são, ao lado da geometria, significativos para o desempenho do material e sua aplicação<sup>59</sup>.

As argilas são sistemas dispersos de minerais, constituídos essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, e eventualmente de ferro ou magnésio, com estrutura cristalina, denominados de argilominerais, podendo ainda conter outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Os principais argilominerais são a caulinita, a montmorilonita, a illita, a clorita e a vermiculita. A presença dos diversos argilominerais e impurezas nas argilas influem na plasticidade, na água de moldagem, no comportamento na secagem e na queima. O conhecimento de como cada um dos componentes da argila interfere no processamento é um importante fator para a obtenção de produtos de cerâmica com desempenho satisfatório.

Os argilominerais são responsáveis por propriedades muito importantes nas argilas, tais como: plasticidade, viscosidade e resistência mecânica, que lhes permitem um grande campo de aplicações tecnológicas.

Por serem constituídos essencialmente por silicatos, argilas podem ser utilizadas na imobilização de resíduos.

As argilas e as escórias de siderurgia têm constituintes comuns, como óxidos de diferentes metais, sais solúveis, carbonatos, entre outros. A utilização de escórias na formulação acarreta portanto em um aumento do teor destes constituintes na massa cerâmica, com conseqüências em propriedades de interesse no processo de fabricação (conformação, secagem e queima) e nas



propriedades do produto final. Estes constituintes são óxidos de ferro, óxido de silício, sais solúveis, carbonatos e outros minerais.

As técnicas de fabricação da cerâmica vermelha envolvem as fases de formulação, conformação e processamento térmico, o qual envolve a secagem e a sinterização.

A adição da escória no processamento cerâmico deverá ocorrer na etapa de formulação. A adição da escória deve considerar a sua característica inerte, isto é, um material já queimado, que não apresenta perda de água estrutural ou queima da matéria orgânica durante o aquecimento. Dois fatores são bastante determinantes da reutilização da escória de siderurgia: a não plasticidade do material na presença de água, como argila; e a menor contração na queima. Esta é uma diferença substancial em relação às argilas naturais.

Conforme trabalho realizado por Dominguez e Ullmann, na Argentina, argilas também podem ser utilizadas como imobilizantes de pós de aciaria, para a confecção de corpos cerâmicos, com resultados baseado em teste de lixiviação TCLP da USEPA <sup>60</sup>.

### **3.7 Cromo**

Um dos fatores que diminui a taxa de reciclagem de escória FEA da produção de aços inoxidáveis é a presença de cromo.

Em 1798, o químico francês Louis Vauquelin descobriu o elemento cromo no mineral crocoita ( $PbCrO_4$ ). Este metal é o sexto elemento mais abundante na crosta terrestre e sempre ocorre na forma combinada com outros elementos, exibindo uma grande variedade de cores. Somente meteoritos contêm cromo livre, e a maioria do cromo tem como fonte o mineral cromita ( $FeO.Cr_2O_3$ ), uma vez que a crocoita não é suficientemente abundante para ter algum valor comercial<sup>61</sup>.

Os diversos compostos de cromo conhecidos apresentam diferentes estados de oxidação, sendo os mais comuns +3 e +6. Os compostos que apresentam estado de oxidação +6 podem causar danos ao meio ambiente porque são tóxicos, solúveis em água e carcinogênicos<sup>62,63</sup>.

### 3.7.1 Estados de Oxidação

Embora os estados de oxidação de cromo variem de  $-2$  a  $+6$ , as valências mais comumente encontradas são  $0$ ,  $+2$ ,  $+3$  e  $+6$ , e entre estes o estado  $+3$  e  $+6$  são os mais estáveis e são naturalmente encontrados<sup>62</sup>. A mudança no estado de valência de cromo  $+3$  a cromo  $+6$  é controlada por vários fatores, os quais incluem a presença e concentração de espécies de cromo e agentes redutores ou oxidantes, o potencial eletroquímico das reações de oxidação e redução, temperatura, sorventes, reações ácido-base, agentes complexantes e reações de precipitação<sup>64</sup>.

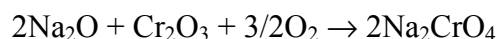
Cromo elementar ( $0$ ) não ocorre naturalmente e cromo divalente é instável por ser rapidamente oxidado para a forma trivalente pela ação da água ou ar. Cromo na forma trivalente está presente na cromita e no óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), os quais são relativamente inertes e menos tóxicos que a forma hexavalente<sup>65</sup>.

Cromo hexavalente está presente em cromatos ( $\text{CrO}_4^{-2}$ ), dicromatos ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ), ou trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ).

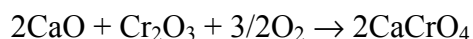
O pH é um fator crítico na mudança no estado de valência do cromo. A redução de cromo hexavalente para cromo trivalente aumenta com o decréscimo do pH. Assim, pode-se dizer que cromo trivalente é mais facilmente oxidado quando o pH do meio está alto.

Cromo em seu estado de oxidação  $+3$  pode ser oxidado a cromo  $+6$  em processos a temperaturas maiores que  $200^\circ\text{C}$  e em atmosferas oxidantes<sup>66</sup>. Através de uma calcinação, os compostos de cromo  $+3$  podem ser oxidados a cromo  $+6$ , de acordo com as reações abaixo:

$200^\circ\text{C}$ : Formação de  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ :



$600^\circ\text{C}$ : Formação de  $\text{CaCrO}_4$ :



Quanto à solubilidade, é possível dizer que cromo trivalente é muito pouco solúvel em água. Óxido de cromo trivalente é insolúvel em águas quentes e frias, como também em ácidos e álcalis. Já os compostos de cromo hexavalente são solúveis em água em qualquer faixa de pH <sup>64,65</sup>.

### 3.7.2 Processos de Obtenção e Propriedades

O cromo na forma trivalente é parte integrante do minério cromita e do óxido de cromo, enquanto que o cromo hexavalente é originado somente nos subprodutos de produção de óxido de cromo e de atividades industriais.

Cromita é a maior fonte natural de cromo, apresenta mais de 50% de óxido de cromo em sua composição, e possui uma grande variedade de composições que dependem da sua fonte de origem. Por exemplo, nas Filipinas e África do Sul, sua composição pode ser expressa como uma solução sólida de magnésio, ferro, cromo e óxidos de alumínio ( $(Mg, Fe^{2+})O(Cr^{3+}, Al, Fe^{3+})_2O_3$ ) <sup>62</sup>. Mas na grande maioria das ocorrências, o mineral é expresso como cromita ferrosa ( $FeO.Cr_2O_3$ ).

A produção de cromo ocorre através de processos puramente químicos como redução ou oxidação do minério cromita. Cromita pode ser reduzida através de vários métodos que utilizam como agentes redutores alumínio, silício ou carbono, seguido de purificação. A oxidação da cromita gera como produto final óxido de cromo e o processo consiste na oxidação da cromita com soda a 1100°C, gerando como subprodutos cromatos e dicromatos <sup>62</sup>.

Os compostos cromato e dicromato são o ponto de partida para a formação de outros compostos de cromo como óxido crômico ( $CrO_3$ ), ácido crômico ( $H_2Cr_2O_7$ ), cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ), cromato de cálcio ( $CaCrO_4$ ) entre outros, todos com cromo na forma hexavalente<sup>64</sup>.

### 3.7.3 Aplicações

Aplicações comerciais do cromo incluem a indústria de couro, inibidores de corrosão, revestimentos protetores, preservação de madeiras, elemento liga na metalurgia, refino de metais e pigmentos. As primeiras indústrias usuárias de cromo foram a química, metalúrgica e refratária. A aplicação de cromo na indústria metalúrgica inclui ferro cromo para a produção de aço inoxidável, ferros fundidos, e ligas não ferrosas. Cromo em concentrações de 11-30% em ligas aumenta a dureza e resistência a corrosão <sup>65</sup>.

Na produção de aço inoxidável, cromo é adicionado como elemento de liga durante o processo siderúrgico. A escória gerada no processo contém concentrações variáveis de cromo.

Na escória de aço inoxidável, devido às etapas do processo de oxidação e redução, o estado de oxidação do cromo é na sua grande maioria +3, em função de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado, mas também pode estar presente no estado de oxidação +2, em função da formação de  $\text{CrO}^{67}$ . A escória resultante da etapa de redução é formada praticamente por cromo divalente, cerca de 86%, mas neste estado de oxidação o cromo é instável e rapidamente oxidado para o estado trivalente <sup>68,69</sup>.

### 3.7.4 Presença de Cromo no Meio Ambiente

A maioria do cromo que entra no meio ambiente é resultado de atividade humana em pontos estacionários. A combustão e o processamento da cromita liberam cromo trivalente no meio ambiente como óxido de cromo; porém, pequenas quantidades de cromo hexavalente aparecem em cinzas volantes de plantas de combustão e de manufatura de cromatos. A maior exposição de cromo hexavalente ocorre durante a produção de cromato, ferrocromo, produção de pigmentos, eletrodeposição de cromo e soldagem de aço inoxidável <sup>65,70</sup>.

A USEPA estima que 64% do cromo presente na atmosfera é resultado da emissão de cromo hexavalente da combustão de combustível fóssil e produção de aço, enquanto que 32% resulta do lançamento de cromo trivalente de manufatura química, eletrodeposição de cromo, torres de resfriamento e produção de metal <sup>64</sup>.

A disposição de materiais contendo cromo em locais como aterros é a principal fonte da presença de cromo no solo com altas concentrações. A maioria do cromo no solo ocorre como sal trivalente insolúvel (carbonato).

O destino do cromo no solo depende do potencial redox e pH do solo. Por exemplo, a presença de pequenos traços de matéria orgânica, oxigênio, dióxido de manganês e umidade facilitam a conversão da forma trivalente para a hexavalente<sup>71</sup>. Em muitos solos, cromo ocorre primeiramente no estado trivalente. Cromo trivalente não é muito móvel no solo em função da sua existência como óxido insolúvel ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Cromo hexavalente é mais móvel no solo, mas a matéria orgânica eventualmente reduz a forma hexavalente para a forma insolúvel óxido crômico (trivalente).

Cromo no ambiente aquático, ou aparece em solução ou como partículas suspensas como resultado de operações industriais e despejos domésticos e, em última instância, sedimentado<sup>65</sup>. Cromo solúvel ocorre para uma pequena percentagem de cromo total presente na água, e partículas suspensas na água (óxido de ferro, argila, orgânica) absorvem o metal. O estado de valência do cromo na água depende do pH e do potencial redox do sistema.  $\text{Cr}^{+6}$  predomina em condições altamente oxidantes, com pH variando de 6-8, enquanto que cromo trivalente predomina em condições reduzidas, típico de condições mais ácidas.

### **3.7.5 Toxicidade do Cromo**

O efeito prejudicial conhecido do cromo no homem e no meio ambiente é atribuído principalmente ao cromo na forma hexavalente.

Cromo é o único, entre os elementos tóxicos regulados pelo meio ambiente, no qual diferentes espécies de cromo, especialmente cromo +3 e cromo +6, são regulados de modo diferente, baseados nas suas diferenças de toxicidade. Todos os outros elementos tóxicos, como chumbo, cádmio e arsênio, são regulados baseados em sua concentração total, independente de seu estados de oxidação<sup>64</sup>.

O poder carcinogênico do cromo hexavalente foi detectado pela primeira vez no século XIX, quando trabalhadores de uma planta de pigmentos na Escócia apresentaram tumores nasais. Caso

semelhante aconteceu na Alemanha em 1936, quando trabalhadores de uma planta de cromato apresentaram grande incidência de câncer <sup>64</sup>.

As propriedades tóxicas ou poder carcinogênico de compostos de cromo dependem de dois fatores críticos que necessitam ser considerados: estado de valência e solubilidade.

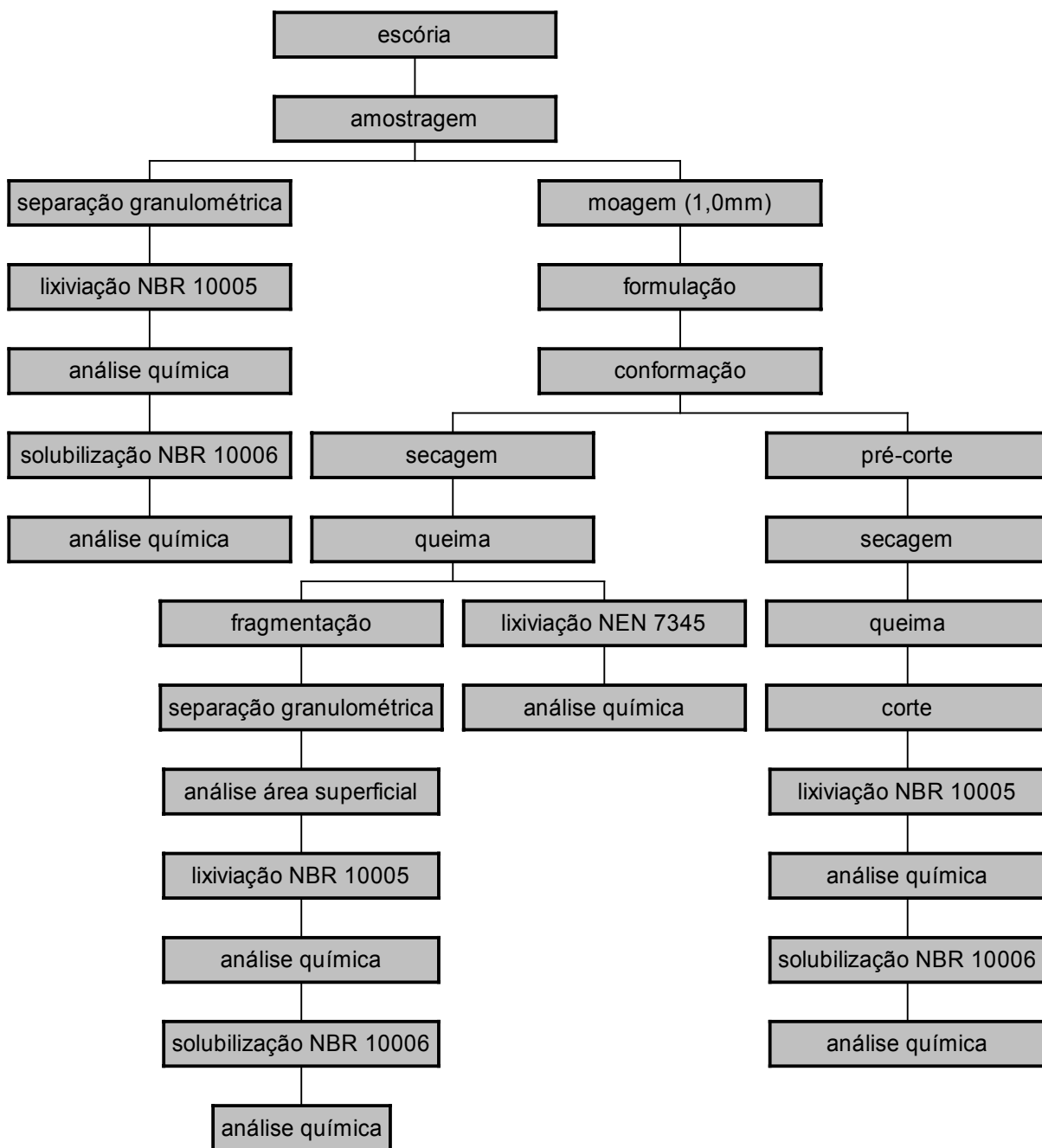
Compostos hexavalentes são considerados tóxicos como resultado do seu poder fortemente oxidante, irritabilidade, corrosividade, facilidade de penetração em tecidos humanos, mobilidade e solubilidade. Exposições a cromo hexavalente afetam primeiramente a pele, membranas da mucosa nasal e pulmões <sup>62</sup>.

Compostos de cromo trivalente não são irritantes nem corrosivos, e nem são absorvidos pelo tecido humano, devido a sua baixa solubilidade, sendo, deste modo, não tóxicos. Cromo trivalente é essencial para a formação de um fator de tolerância a glicose e para o metabolismo de insulina <sup>65</sup>.

### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

Escória de aço inoxidável é apenas um tipo de resíduo gerado na indústria metalúrgica. Para que este resíduo possa ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de produtos cerâmicos, é necessário avaliar a sua periculosidade. Para a avaliação da periculosidade deste novo produto formado, foi desenvolvido neste trabalho um estudo baseado em ensaios de lixiviação e solubilização. Os testes de lixiviação e solubilização utilizados foram baseados nas normas brasileiras NBR 10005<sup>28</sup> e NBR 10006<sup>29</sup> respectivamente e na norma holandesa NEN 7345<sup>41</sup>, onde nos dois primeiros são utilizadas como ferramenta a variação granulométrica do resíduo e no terceiro o tipo de solução acidificante do meio.

O fluxograma apresentado na Figura 4.1 descreve o procedimento experimental adotado para a realização deste trabalho.



**Figura 4.1** Fluxograma representativo do procedimento experimental adotado.



## 4.1 Materiais Utilizados

### 4.1.1 Escória de aço inoxidável

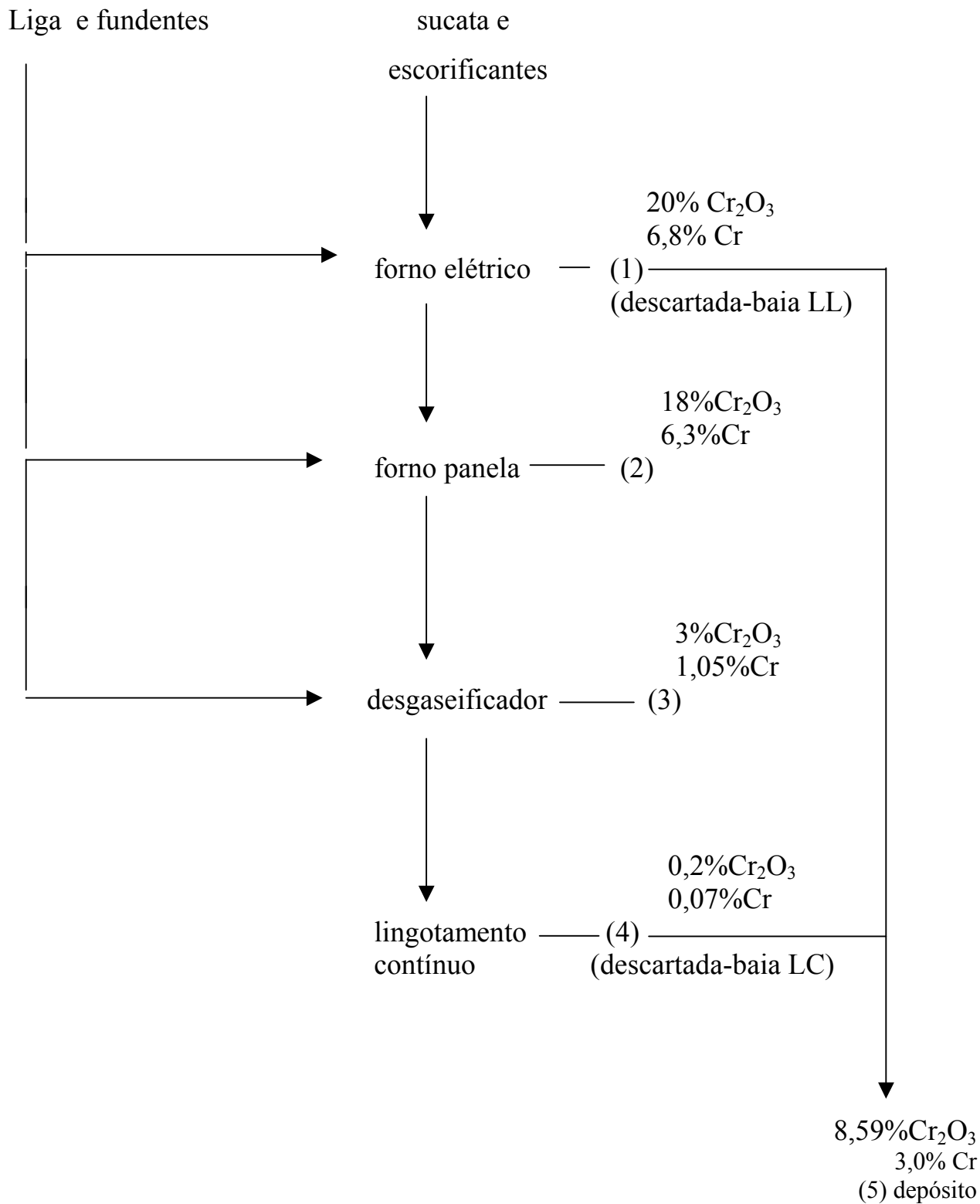
A escória de inoxidável avaliada neste trabalho foi gerada em uma indústria siderúrgica e apresentava composição química conforme Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** Composição química da escória de aço inoxidável.

Componente	%
SiO <sub>2</sub>	22,0
MnO	3,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08
S	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,59
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13
TiO <sub>2</sub>	0,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,54
MgO	8,91
CaO	37,1
FeO	9,43
CaF <sub>2</sub>	2,29
Total	99,73

A análise química foi realizada por fluorescência de raio-x na empresa de origem da escória.

A escória utilizada era proveniente de pontos distintos do processo de produção de aço inoxidável, conforme Figura 4.2.



**Figura 4.2** Pontos de geração de escória no processo de produção de aço inoxidável e teor de cromo associado.

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados três tipos de escórias.

O primeiro tipo era a escória proveniente do depósito de descarte de resíduos da empresa, o qual foi identificada como escória do depósito. Esta escória foi separada em diferentes faixas granulométricas para que se tivessem parâmetros de comparação quanto à influência do tamanho da partícula para o estudo de compatibilidade ambiental através de ensaios de lixiviação e solubilização. As granulometrias escolhidas foram menores que 0,5 mm; 1,0 mm; 2,0 mm; 4,0 mm e 10,0 mm.

O segundo e o terceiro tipo de escória foram as geradas após a etapa do produção no forno elétrico e lingotamento respectivamente, as quais foram coletadas diretamente nas baias de descarte e identificadas como 1.1, 1.4, 4.1 e 4.4. O primeiro número indica a corrida da qual foi coletada a escória (1: corrida 1, 4: corrida 4). O segundo número indica o local do processo de onde foi retirada a amostra (1: escória após forno elétrico, 4: escória após lingotamento).

As granulometrias destas escórias utilizadas para os ensaios de lixiviação e solubilização foram menores que 9,5mm, conforme normas brasileiras de lixiviação.

#### **4.1.2 Corpos Cerâmicos**

Para que se pudesse verificar a compatibilidade ambiental da escória de aço inoxidável, quando adicionada a materiais cerâmicos, foram confeccionados corpos-de-prova a base de argila, nos quais foram adicionados diferentes percentuais de escória. O seu comportamento, em termos ambientais, foi verificado através de ensaios de lixiviação e solubilização, segundo Normas NBR 10005<sup>28</sup> e 10006<sup>29</sup> respectivamente, e ensaio de lixiviação de materiais monolíticos segundo a norma NEN 7345<sup>41</sup>.

As quantidades de escória adicionadas à massa de argila foram 10%, 20% e 30% em peso, para os ensaios que seguiram às normas brasileiras, e 10% em peso para o que seguiu a norma holandesa, NEN 7345<sup>41</sup>.

A análise química da argila utilizada para a massa cerâmica foi realizada por fluorescência de raio-x, e encontra-se na Tabela 4.2. O laboratório que realizou a análise foi o ACTLABS, no Canadá.

**Tabela 4.2** Composição química da massa pura (argila vermelha).

<b>Componente</b>	<b>Participação (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	69,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,75
MnO	0,08
MgO	1,09
CaO	0,12
Na <sub>2</sub> O	0,12
K <sub>2</sub> O	2,60
TiO <sub>2</sub>	0,63
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21
Perda ao fogo	6,31
Total	100,71

### 4.1.3 Soluções empregadas

Soluções ácidas foram utilizadas para controle de pH nos ensaios de lixiviação. Solução de ácido acético 0,5N foi utilizada para o ensaio conforme NBR 10005<sup>28</sup>, e solução de ácido nítrico 0,1N foi utilizado para o ensaio conforme NEN 7345<sup>41</sup>.

Todos os reagentes utilizados eram p.A. e a água era previamente destilada e deionizada. Na preparação das soluções usou-se reagentes da marca Merck .

#### 4.1.4 Equipamentos empregados

Os equipamentos utilizados para o preparo dos resíduos a serem lixiviados e solubilizados e posterior análise química foram:

- Agitador de Peneiras Retsch D-42759
- Balança Eletrônica CG – LIBROR L – 600
- Espectrofotômetro UV-visível Jasco modelo 7800
- pHmetro Analion PM 608
- Bomba para filtração Marconi
- Agitador elétrico de pás Fisaton modelo 713 D
- Forno Lenton Thermal
- Estufa Biomatic
- Prensa hidráulica de simples efeito com pressão de 20 MPa
- Moinho de bolas Certech
- Britador de Mandíbula Certech
- Agitador de Wagner Marconi
- Equipamento de análise de área superficial NOVA 1000

O equipamento de lixiviação utilizado neste trabalho, representado na Figura 4.3, foi utilizado com o propósito de avaliar a periculosidade da escória de aço inoxidável quando utilizada como matéria-prima na confecção de material cerâmico, através da liberação de contaminantes do sólido para a água.

O equipamento é um agitador mecânico com velocidade de rotação variável, com lugar definido para 8 (oito) recipientes dentro dos quais foram colocados o material sólido, juntamente com água deionizada, e agitados por um período de 24 horas.

Os frascos utilizados para os ensaios de lixiviação tinham volume de 2 litros e o seu material era polimérico.



**Figura 4.3** Equipamento utilizado para ensaio de lixiviação.

## **4.2 Métodos Empregados**

### **4.2.1 Amostragem**

A amostragem foi a primeira etapa a ser executada neste trabalho para que se realizasse o estudo de caracterização do resíduo. Para que as condições de uso de escória de aço inoxidável

sejam estabelecidas e a qualidade desta como matéria-prima fique especificada é necessário uma amostragem representativa.

Amostra representativa é aquela obtida através de um processo de amostragem, e que, quando analisada, apresenta as mesmas características e propriedades da massa total do resíduo.

A escória amostrada estava localizada em uma área coberta da empresa destinada ao descarte do resíduo.

Na primeira etapa da amostragem foram seguidos os preceitos gerais da norma de Amostragem de Resíduos, NBR 10007<sup>72</sup>, com as particularidades necessárias para o caso e procedimentos a serem adotados para a coleta de resíduos em função do tipo de acondicionamento destes.

Para que fosse obtido uma amostra que fosse representativa do todo e representasse uma média da pilha, foram coletadas, em um único dia, alíquotas de quatro pontos diferentes e colocadas em recipientes para posterior mistura e homogeneização, resultando em uma amostra única. É necessário que a amostra seja homogeneizada para que se tenha uma melhor mistura possível das alíquotas dos resíduos. Esta mistura deve ser feita de modo que a amostra resultante apresente características semelhantes em todos os seus pontos.

Esta última ainda foi quarteada para uma melhor representatividade da amostra. Essa amostra foi denominada de amostra do depósito.

A segunda amostragem foi realizada diretamente nos pontos de descarte da escória, ou seja, diretamente nas baias de descarte da escória gerada após as etapas do forno elétrico e lingotamento. A amostragem também seguiu os preceitos gerais da norma de amostragem de resíduos, NBR 10007<sup>72</sup>.

#### 4.2.2 Separação Granulométrica

A separação granulométrica é a segunda etapa da realização deste trabalho. Após a amostragem, verificou-se que a amostra proveniente do depósito não apresentava granulometria uniforme, conforme apresentado na Figura 4.4.



**Figura 4.4** Granulometria da escória do depósito.

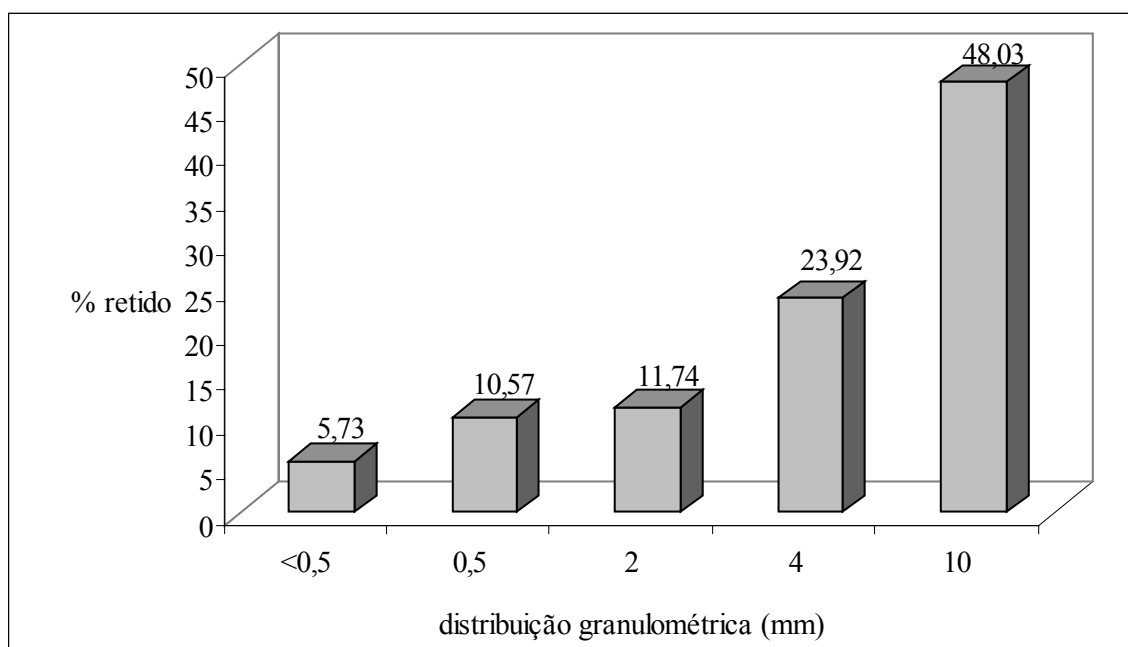
Foi então realizada uma separação do resíduo em diferentes faixas granulométricas, para que se tivesse uma noção da granulometria geral da amostra, conforme Figura 4.5.

A operação foi realizada em um agitador de peneiras em 10 (dez) bateladas de 20 (vinte) minutos.

O sistema foi constituído por uma base denominada fundo, sobre o qual foram encaixadas peneiras com as granulometria de 0,5 mm, 2,0 mm, 4,0 mm e 10,0 mm. Assim, os resíduos com diâmetro maior que 10,0 mm ficavam retidos na peneira de 10,0 mm; os resíduos com



granulometria menor que 10,0 mm e maior que 4,00 mm ficavam retidos na peneira de 4,0 mm, e assim por diante, até que no fundo ficavam retidos os resíduos com granulometria menor que 0,5 mm.



**Figura 4.5** Distribuição granulométrica da escória do depósito.

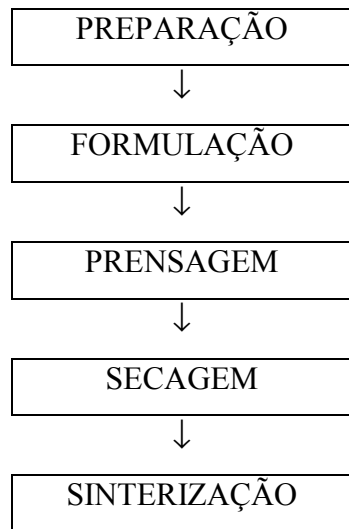
Conforme a figura, observou-se que grande parte da amostra apresentava granulometria maior que 10,0 mm. Segundo a NBR 10005, resíduos com granulometria maior que 9,5 mm não podem ser lixiviados, e esta parcela não poderia deixar de ser lixiviada por ser bastante representativa. Deste modo, esta fração foi cominuída em um britador de mandíbulas para uma granulometria < 1,0 mm, já que esta era a granulometria da argila utilizada para a confecção do corpo cerâmico (Figura 4.6).



**Figura 4.6** Escória do depósito com granulometria  $< 1,0 \text{ mm}$ .

### **4.2.3 Corpos Cerâmicos**

Para obtenção dos corpos cerâmicos foi utilizada somente a escória proveniente do depósito e com granulometria  $< 1,0 \text{ mm}$ . A sequência de preparação ocorreu segundo a Figura 4.7.



**Figura 4.7** Fluxograma de produção de corpos cerâmicos.

#### 4.2.3.1 Preparação

A matéria-prima utilizada para a confecção do corpo cerâmico foi uma massa extrudada, seca em estufa à temperatura de 110°C por 24 horas. Após, este material foi moído em moinho de bolas horizontal, mantendo-se a relação 3:1, entre corpo moedor e matéria-prima, por 24 horas. A massa cerâmica foi então passada por uma peneira #80 (abertura 180µm), para a obtenção da fração argilosa de interesse para a formulação. Os corpos moedores utilizados foram de alta alumina (>92% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A escória utilizada como aditivo para a preparação do corpo cerâmico apresentava granulometria < 1,0mm, operação realizada anteriormente em britador de mandíbula.

Com a obtenção da matéria-prima, procedeu-se as etapas de formulação, secagem e queima.

#### **4.2.3.2 Formulação**

Para a confecção dos corpos cerâmicos, a escória na granulometria  $< 1,0$  mm foi adicionado a massa cerâmica em percentuais de 10%, 20% e 30% em peso, para que se pudesse ter 3 (três) tipos de corpo-de-prova diferentes. A mistura foi realizada a seco manualmente, até que se obtivesse uma mistura homogênea.

#### **4.2.3.3 Conformação**

Para que a massa cerâmica adquirisse plasticidade adequada para a conformação por prensagem, foi-lhe adicionada 15% em peso de água por pulverização e simultânea homogeneização manual. Logo em seguida, as misturas foram passadas através de uma peneira #20 (abertura  $850\mu\text{m}$ ), a fim de obter maior homogeneidade granulométrica (os grânulos formados na umidificação da massa cerâmica e retidos na peneira foram então desmanchados e novamente peneirados).

Na seqüência, as misturas peneiradas foram compactadas, utilizando-se uma prensa hidráulica de simples efeito, uniaxial, a partir de um matriz metálica de aço ferramenta com as dimensões  $60 \times 20 \text{ mm}^2$  e espessura de 7 mm. A pressão de compactação utilizada para os corpos foi 20MPa.

#### **4.2.3.4 Pré-corte**

Após compactação, para que o corpo cerâmico fosse cortado com as dimensões  $1 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$  após a queima, foi necessário fazer cortes superficiais com estilete na massa umidificada.

#### **4.2.3.5 Secagem**

A secagem dos corpos cerâmicos prensados foi realizada de dois modos: primeiramente secagem livre e após secagem em estufa (com aquecimento).

A secagem livre procedeu-se com as peças expostas ao ar, sem nenhum controle da umidade do ar, apenas para que a umidade excessiva do corpo evaporasse. Realizou-se este tipo de secagem por 24 horas.

A secagem em estufa foi realizada a temperatura de 110°C por 24 horas, para que a água utilizada na conformação, ainda presente, fosse expelida.

#### **4.2.3.6 Queima**

Os corpos cerâmicos foram queimados em forno elétrico na temperatura de 950°C, usual para produtos de cerâmica vermelha. A taxa de aquecimento foi de 150°C/hora e o patamar de queima de 8 horas.

#### **4.2.3.7 Fragmentação, Separação Granulométrica do Material e Análise de Área Superficial**

Após a produção dos corpos cerâmicos, estes foram fragmentados para que pudessem ser lixiviados. Foram realizadas dois tipos de fragmentação.

No primeiro tipo, corpos cerâmicos que apresentavam 10%, 20% e 30% de escória de aço inoxidável foram quebrados ao acaso com um martelo, assumindo uma granulometria não definida. Com as várias granulometrias apresentadas, os sólidos foram então separados em diferentes faixas granulométricas, para que pudessem ser lixiviados. As granulometrias escolhidas foram menores que 1,0mm; 2,0mm; 4,0mm e 10,0mm.

A Figura 4.8 apresenta as diferentes faixas granulométricas utilizadas. Na Figura abaixo a granulometria menor que 10,0 mm é representada pelo número 1, menor que 4,0mm representado pelo 2, menor que 2,0mm representada pelo 3 e menor que 1,0mm representada pelo 4.



**Figura 4.8** Diferentes granulometrias utilizadas para a lixiviação de material cerâmico.

No segundo tipo de fragmentação corpos cerâmicos que apresentavam 10%, 20% e 30% de escória de aço inoxidável foram quebrados em locais onde anteriormente haviam-se realizados pré-cortes. Como resultados deste pré-corte, foram obtidos fragmentos com forma definida, ou seja, todos os fragmentos obtidos apresentavam as mesmas dimensões (granulometria menor que 10,0mm). A Figura 4.9 representa a forma na qual estes fragmentos foram lixiviados.



**Figura 4.9** Material cerâmico com granulometria definida.

#### **4.2.4 Ensaio de Lixiviação**

Para os ensaios de lixiviação foram utilizadas materiais com faixas granulométricas que variavam de 0,5 a 10mm.

##### **4.2.4.1 Ensaio de Lixiviação NBR 10005**

Os ensaios baseados na NBR 10005<sup>28</sup> foram aqueles onde uma amostra com 100 gramas de material sólido com granulometria menor que 10,0 mm foi colocada em um frasco de 2 litros com 1600 ml de água deionizada, e submetida a uma agitação de 24 horas com pH ajustado no valor 5

$\pm 0,2$  com ácido acético 0,5N, nos tempos de 15, 30 e 60 minutos, contados a partir do final da etapa anterior.

Neste trabalho, foram realizados ensaios de lixiviação com a escória de aço inoxidável pura e com escória de aço inoxidável incorporada ao material cerâmico.

A primeira etapa do estudo foi referente à lixiviação da escória pura, onde primeiramente lixiviou-se a escória proveniente do depósito com diferentes granulometrias. As granulometrias utilizados foram menores que 0,5mm, 1,0mm, 2,0mm, 4,0mm e 10,0mm.

Na segunda parte, foram realizadas lixiviações com amostras de escória retiradas diretamente das baias de descarte após a etapa do forno elétrico e após lingotamento com granulometria menor que 9,5 mm.

Após a lixiviação da escória pura, procedeu-se a lixiviação dos corpos cerâmicos que utilizaram escória como matéria-prima. Foi adicionada à massa cerâmica percentuais de 10%, 20% e 30% do resíduo, as quais foram lixiviadas após passarem por uma etapa de fragmentação para que apresentassem diferentes granulometrias. As granulometrias definidas para os ensaios foram menores que 1,0mm, 2,0mm, 4,0mm e 10,0mm.

A etapa seguinte do trabalho foi a lixiviação de um corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória (do depósito), o qual passou anteriormente por uma etapa de corte em locais pré definidos para que todo o material sólido da amostra apresentasse uma granulometria de 10,0mm.

Após o término do ensaio, a amostra foi filtrada, utilizando-se bomba a vácuo. Terminada a filtragem, procedeu-se as análises químicas. Foram analisadas as concentrações de cromo total e cromo +6 para os lixiviados das amostras do depósito, e cromo total, cromo +6 e alumínio para os lixiviados das demais amostras. Para a escória pura, foram realizadas análise de todos os elementos citados na Norma NBR 10004 para ensaios de lixiviação<sup>27</sup>.

Com o resultado das análises químicas, os valores obtidos foram comparados com o limite máximo estabelecido para extrato de lixiviado na Norma NBR 10004<sup>27</sup>.



#### **4.2.4.2 Ensaio de Solubilização NBR 10006**

Os ensaios de solubilização utilizaram em um primeiro momento como amostra escória do depósito com granulometria de 0,5mm, 1,0mm, 2,0mm, 4,0mm e 10,0 mm e escórias provenientes das baias de descarte com granulometrias menores que 9,5mm.

Posteriormente, foram utilizadas como amostras corpos cerâmicos com 10%, 20% e 30% de escória em peso. Para cada um destes percentuais, foi realizada uma quebra da amostra para que estes apresentassem variação granulométrica. As faixas granulométricas utilizadas foram menores que 1,0mm, 2,0mm, 4,0mm e 10,0mm.

Foi também utilizado como amostra um corpo cerâmico com 10%, 20 e 30% de escória, o qual foi cortado em locais pré-definidos, para que fosse mantida em toda a amostra uma granulometria uniforme de 10,0mm.

O ensaio de solubilização utilizado neste trabalho seguiu os procedimentos da Norma NBR 10006<sup>29</sup>, e consistiu em adicionar a 1 litro de água deionizada, acondicionada em um copo de becker de 2000 ml, uma amostra de 250 gramas de material sólido que foi submetido a agitação mecânica, com baixa velocidade de agitação, por cinco minutos. Após a agitação, o ensaio foi mantido em repouso por 7 dias. Terminado este período, a amostra foi filtrada, com o uso de bomba a vácuo, e procedeu-se a análise química do solubilizado.

Com a análise química, foram determinadas as concentrações de cromo total e cromo +6 dos solubilizados originados a partir das amostras de escória proveniente do depósito, e cromo total, cromo +6 e alumínio para os solubilizados das demais amostras.

Com o resultado das análises químicas, os valores obtidos foram comparados com o limite máximo estabelecido para extrato de solubilizado na Norma NBR 10004<sup>27</sup>.

#### **4.2.4.3 Lixiviação NEN 7345**

Neste trabalho, foi utilizado material monolítico com 40x30x15 mm<sup>3</sup>, o qual era composto de material cerâmico com 10% de escória.

Em copo de becker com capacidade de 1000 mL, foi colocado o material sólido previamente pesado, com um volume de água deionizada 5 vezes o peso da amostra.

No ensaio, o líquido lixiviante foi trocado nos períodos de 0,25; 1; 2,25; 4; 9; 16; 36 e 64 dias, e a cada troca, o pH do líquido adicionado foi corrigido para 4. Para a correção do pH, utilizou-se soluções de ácido acético 0,5N e ácido nítrico 0,1N.

A norma NEN 7345<sup>41</sup> determina que seja utilizado ácido nítrico 0,1N para acidificação do meio lixiviante, mas para efeito de comparação com as normas brasileiras foram utilizados em alguns ensaios ácido acético 0,5 N.

Após o término do ensaio, as amostras foram filtradas, em bomba a vácuo, e procedeu-se a análise química para a determinação das concentrações de cromo total, cromo +6 e alumínio para posterior comparação com os limites máximos estabelecidos na Norma NBR 10004<sup>27</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização para a caracterização da escória de aço inoxidável, quando utilizadas como matéria-prima para confecção de materiais cerâmicos, são apresentados e discutidos neste capítulo. As análises foram realizadas em duplicata, e os resultados representam uma média aritmética.

### 5.1 Resultados

#### 5.1.1 Caracterização da Escória de Aço Inoxidável

Para uma primeira caracterização da escória de aço inoxidável foram feitos ensaios de lixiviação de acordo com a NBR 10005<sup>28</sup> e de solubilização de acordo com a NBR 10006<sup>29</sup>.

Estes ensaios foram realizados com a amostra do depósito com granulometria < 10,0mm. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2. Os elementos analisados foram aqueles listados na NBR 10004<sup>27</sup>.

**Tabela 5.1** Análise química do lixiviado da escória do depósito com granulometria < 10,0mm.

Parâmetro	Unidade	Resultado	Metodologia	LDM	Conc. máx. NBR 10004 <sup>27</sup>
<b>Fluoretos</b>	mg/L F <sup>-</sup>	11,0	Espectrof. Abs. Molecular-UV-V	0,01	150,0
<b>Arsênio</b>	mg/L As	ND	Espec. Abs. Atom.-Ger. Hidreto	0,002	5,0
<b>Bário</b>	mg/L Ba	1,18	Espectrof. de Absorção Atômica	0,03	100,0
<b>Chumbo</b>	mg/L Pb	0,12	Espectrof. de Absorção Atômica	0,05	5,0
<b>Cádmio</b>	mg/L Cd	ND	Espectrof. de Absorção Atômica	0,01	0,5
<b>Mercúrio</b>	mg/L Hg	ND	Espec. Abs. Atom.-Vapor Frio	0,001	0,1
<b>Prata</b>	mg/L Ag	ND	Espectrof. de Absorção Atômica	0,02	5,0
<b>Selênio</b>	mg/L Se	ND	Espec. Abs. Atom.-Ger. Hidreto	0,002	1,0
<b>Cromo total</b>	mg/L Cr	0,07	Espectrof. de Absorção Atômica	0,02	5,0

LDM = Limite de Detecção do Método; ND = Não Detectável

**Tabela 5.2** Análise química do solubilizado da escória do depósito com granulometria < 10,0mm.

Parâmetro	Unidade	Resultado	Metodologia	LDM	Conc. máx. NBR 10004 <sup>27</sup>
Fenóis	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	ND	Espectrof. Abs. Atômica	0,005	0,001
Cianetos	mg/L CN <sup>-</sup>	ND	Complexometria	0,1	0,1
Cloretos	mg/L Cl <sup>-</sup>	8,4	Titul. Precipit.-Argentimetria	0,2	250
Fluoretos	mg/L F <sup>-</sup>	1,3	Espectrof. Abs. Atômica	0,01	1,5
Sulfatos	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	23,4	Turbidimetria	1,0	400
Nitratos	mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ND	Espec. Abs. Mol. Ác. Dissulf.	0,01	10,0
Dureza	mg/L CaCO <sub>3</sub>	181	Complexometria	0,5	500
Arsênio	mg/L As	ND	Espectrof. Abs. Atômica	0,002	0,05
Bário	mg/L Ba	0,14	Espectrof. Abs. Atômica	0,03	1,0
Chumbo	mg/L Pb	0,01	Espectrof. Abs. Atômica	0,05	0,05
Cobre	mg/L Cu	0,02	Espectrof. Abs. Atômica	0,01	1,0
Cádmio	mg/L Cd	ND	Espectrof. Abs. Atômica	0,01	0,005
Ferro total	mg/L Fe	<b>0,6</b>	Espectrof. Abs. Atômica	0,02	0,3
Manganês	mg/L Mn	<b>0,12</b>	Espectrof. Abs. Atômica	0,01	0,1
Mercúrio	mg/L Hg	ND	Espec. Abs. Atôm.-Vapor Frio	0,001	0,001
Prata	mg/L Ag	ND	Espectrof. Abs. Atômica	0,02	0,05
Selênio	mg/L Se	ND	Espec. Abs. Atôm.-Ger. Hidreto	0,002	0,01
Sódio	mg/L Na	7,2	Espectrof. Abs. Atômica	0,01	200,0
Zinco	mg/L Zn	ND	Espectrof. Abs. Atômica	0,02	5,0
Cromo total	mg/L Cr	<b>0,11</b>	Espectrof. Absorção Atômica	0,02	0,05
Alumínio	mg/L Al	<b>56,0</b>	Espectrof. Absorção Atômica	0,1	0,2

LDM = Limite de detecção do Método; ND = Não Detectável

A concentração dos elementos no extrato lixiviado ficaram todos abaixo do limite de concentração da NBR 10004 e no extrato solubilizado ficaram acima dos limites da NBR 10004 as concentrações de ferro total, manganês, cromo total e alumínio.

Com base nestes resultados, a escória é considerada não-inerte (Classe II), de acordo com as Normas brasileiras.

Considerando-se que o maior risco associado a esta escória é a presença de cromo e que a incorporação em produtos cerâmicos pode aumentar a concentração de alumínio nos lixiviados, os estudos seguintes foram realizados com base nestes elementos.

Os resultados apresentados neste capítulo são referentes as concentrações de cromo total e cromo +6 obtidos em extratos de lixiviados e solubilizados de escórias de aço inoxidável pura e quando utilizada como matéria-prima para a produção de material cerâmico.

Para a análise química destes elementos, foram utilizado o método difenilcarbazida e o método utilizado apresenta uma concentração mínima detectável de 0,005mg/L<sup>73</sup>.

### 5.1.2 Caracterização da Área Superficial de Corpos Cerâmicos

Corpos cerâmicos apresentaram diferentes granulometrias após fragmentação. Na Tabela 5.3 encontram-se os resultados da análise da área superficial destes corpos.

**Tabela 5.3 Análise de área superficial**

<b>Faixa Granulométrica (fg) (mm)</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>)</b>	<b>Área superficial específica (m<sup>2</sup>/g)</b>
< 1,0	11,47	4,059
1,0 < fg < 2,0	9,83	4,044
2,0 < fg < 4,0	9,302	4,022
4,0 < fg < 10,0	7,283	4,006

Conforme pode se verificar na Tabela 5.3, quanto menor é a faixa granulométrica da amostra, maior é a correspondente área superficial.

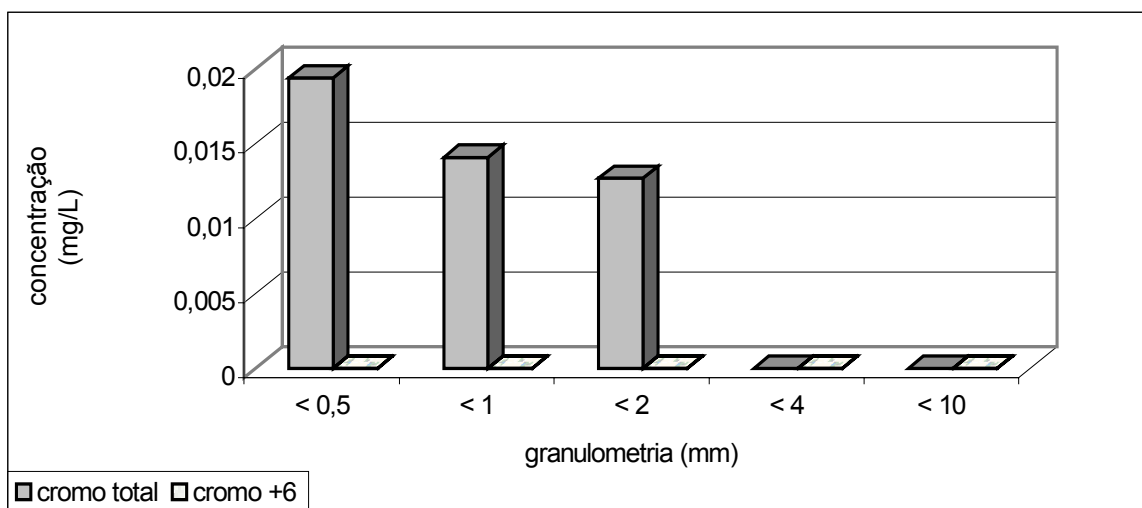
### 5.1.3 Lixiviação da Escória Pura

Para que a influência da granulometria da escória e a conseqüente variação na área superficial fosse avaliada, ensaios de lixiviação foram realizados com diferentes faixas granulométricas.

Na Tabela 5.4, estão listados os resultados da concentração de cromo total e cromo +6 do lixiviado da escória do depósito nas granulometrias menores que 0,5mm; 1,0mm; 2,0mm; 4,0mm e 10,0mm. A lixiviação foi realizada de acordo com a NBR 10005<sup>28</sup>.

**Tabela 5.4** Análise química de cromo no lixiviado em função da granulometria da escória do depósito.

<b>Faixa granulométrica (fg) (mm)</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Cromo +6 (mg/L)</b>
< 0,5	0,0194	<0,005
0,5 < fg < 1,0	0,0141	<0,005
1,0 < fg < 2,0	0,0127	<0,005
2,0 < fg < 4,0	<0,005	<0,005
4,0 < fg < 10,0	<0,005	<0,005



**Figura 5.1** Concentração de cromo total e cromo +6 em função da granulometria.

De acordo com a Figura 5.1, podemos observar que a dissolução de cromo é maior no ensaio de lixiviação que apresenta escória com granulometria menor que 0,5mm e a medida que vai aumentando a granulometria da escória, vai diminuindo a concentração de cromo no lixiviado, até que com as granulometrias de 4,0mm e 10,0mm a concentração de cromo é menor que o limite detectável do método de análise.

Os resultados das concentrações de cromo total e cromo+6, obtidos a partir dos lixiviados das escórias das baias de descarte, com granulometria menor que 9,5mm, estão descritos na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5** Concentração de cromo total e cromo +6 no lixiviado das escórias provenientes das baias de descarte ( 10,0mm).

Amostra	Cromo total (mg/L)	Cromo +6 (mg/L)
1.1 (baia LL)	0,0477	< 0,005
1.4 (baia LC)	0,0477	< 0,005
4.1 (baia LL)	0,0211	< 0,005
4.4 (baia LC)	0,0477	0,0140

Pode-se observar que a concentração de cromo +6 das amostras acima foram menores que a concentração mínima do método de análise, com exceção da amostra 4.4, o que deve ter ocorrido provavelmente em função da heterogeneidade da amostra.

#### 5.1.4 Lixiviação de Material Cerâmico

Corpos-de-prova cerâmicos, com diferentes percentuais de escória, foram confeccionados e fragmentados para a realização de ensaios de lixiviação de acordo com a NBR 10005.

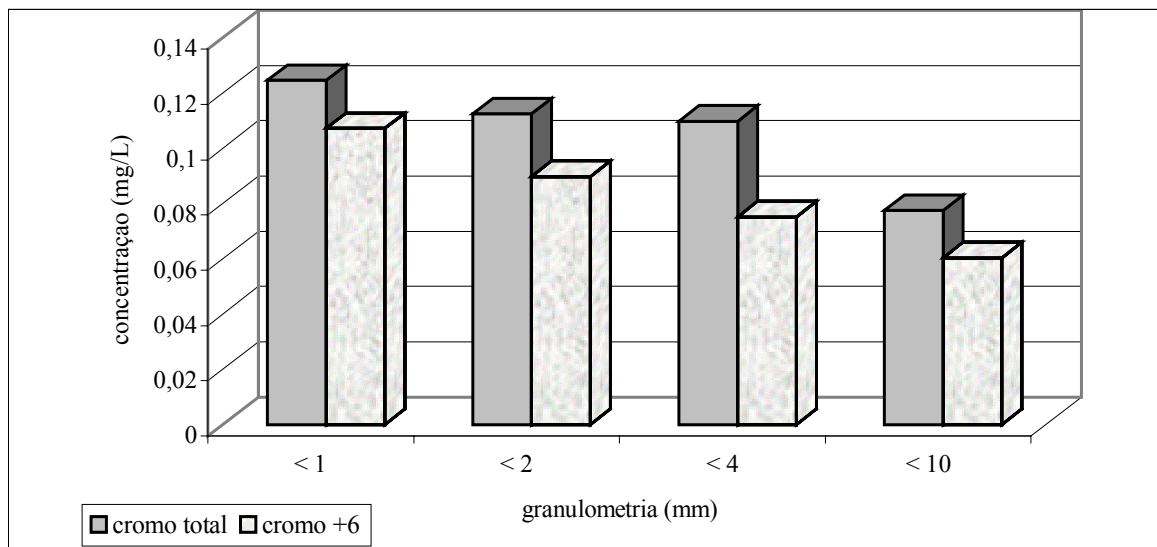
Os resultados obtidos a partir da análise química dos lixiviados de corpo cerâmicos com 10% de escória de aço inoxidável são apresentados na Tabela 5.6 e Figura 5.2; com 20% de escória são apresentados na Tabela 5.7 e Figura 5.3; e com 30% de escória apresentados na Tabela 5.8 e Figura 5.4.

Os ensaios de lixiviação foram realizados com diferentes faixas granulométricas dos sólidos, as quais foram menores que 1,0mm; 2,0mm 4,0mm e 10mm. As diferentes faixas foram obtidas através da quebra do material.

**Tabela 5.6** Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 10% de escória de aço inoxidável.

<b>Faixa granulométrica (fg) (mm)</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Cromo +6 (mg/L)</b>
< 1,0	0,1245	0,1072
1,0 < fg < 2,0	0,1123	0,0897
2,0 < fg < 4,0	0,1097	0,0751
4,0 < fg < 10,0	0,0775	0,0602

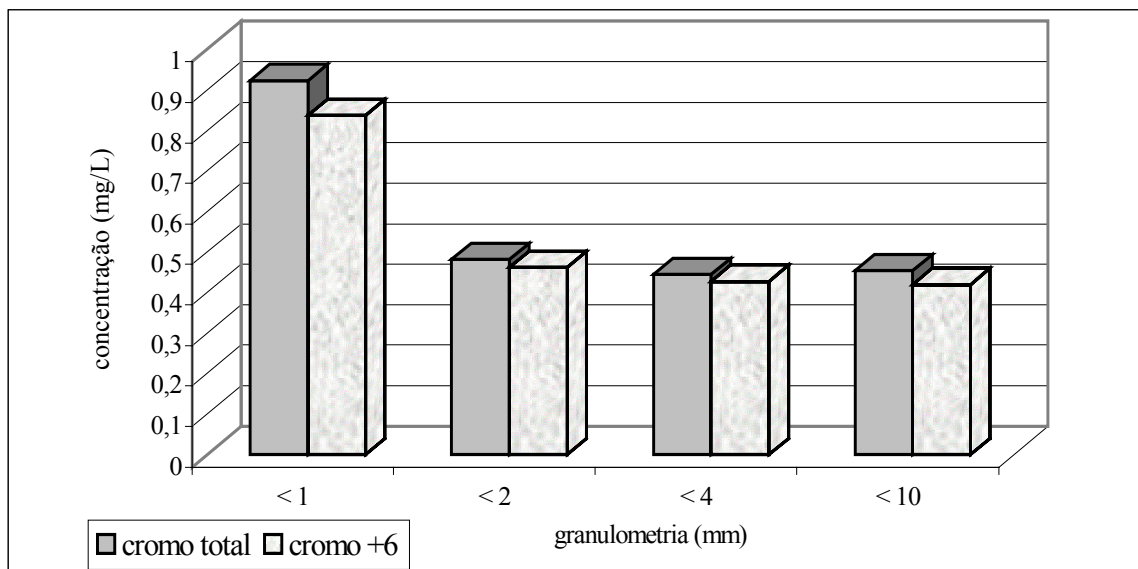




**Figura 5.2** Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 10% de escória de aço inoxidável.

**Tabela 5.7** Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 20% de escória de aço inoxidável.

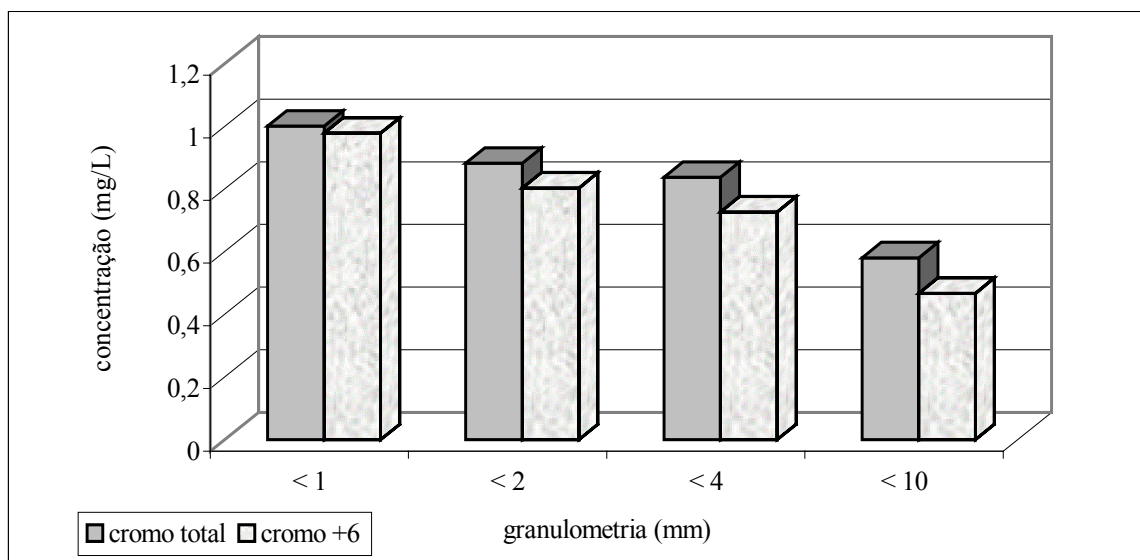
<b>Faixa granulométrica (mm)</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Cromo +6 (mg/L)</b>
< 1,0	0,9235	0,838
1,0 < fg < 2,0	0,4819	0,4624
2,0 < fg < 4,0	0,4444	0,4278
4,0 < fg < 10,0	0,4551	0,4198



**Figura 5.3** Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 20% de escória de aço inoxidável.

**Tabela 5.8** Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 30% de escória de aço inoxidável.

<b>Faixa granulométrica (fg) (mm)</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Cromo+6 (mg/L)</b>
< 1,0	1,0005	0,977
1,0 < fg < 2,0	0,8807	0,8034
2,0 < fg < 4,0	0,838	0,7261
4,0 < fg < 10,0	0,5796	0,4658



**Figura 5.4** Concentração de cromo total e cromo+6 obtida na lixiviação de corpos cerâmicos com 30% de escória de aço inoxidável.

Observa-se nos resultados acima que quanto menor é a granulometria do sólido, maior é a concentração de cromo e alumínio presentes nos lixiviados.

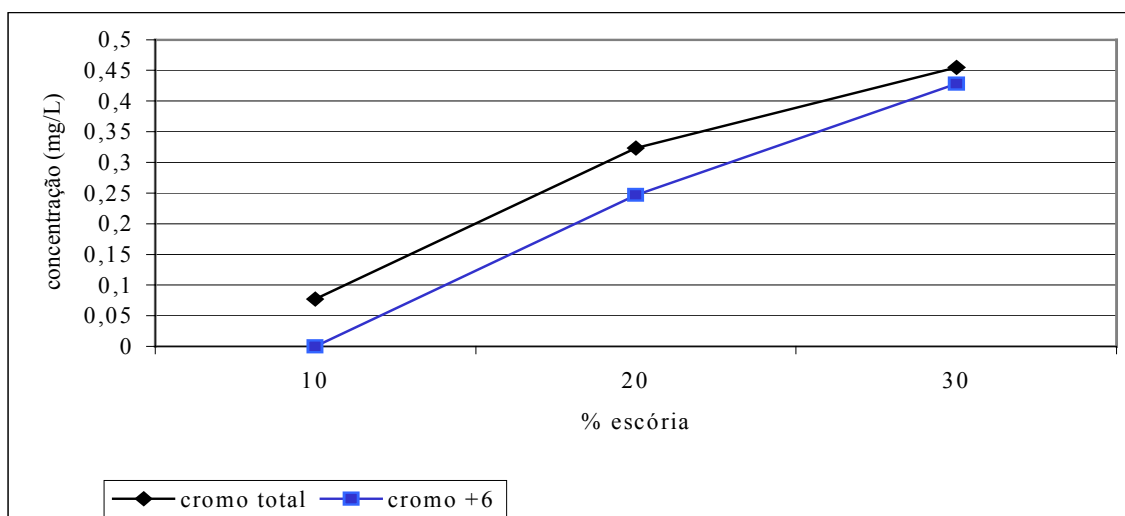
Também é possível verificar que quanto maior é o percentual de escória nos corpos cerâmicos, maior é a extração dos elementos para o lixiviado, quando considera-se uma mesma faixa granulométrica.

Foi possível observar que praticamente todo o cromo encontrado nos lixiviados está na forma de cromo 6+, devido a pouca diferença entre as concentrações de cromo total e cromo +6.

Os resultados dos ensaios de lixiviação que utilizaram corpos cerâmicos com 10% 20% e 30% de escória, nos quais os corpos cerâmicos foram cortados de forma regular, com granulometria menor que 10,0mm são apresentados na Tabela 5.9 e Figura 5.5.

**Tabela 5.9** Concentração de cromo total e cromo +6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória cortados de forma regular.

% escória	Cromo total (mg/L)	Cromo +6 (mg/L)
10	0,0775	< 0,005
20	0,324	0,247
30	0,4551	0,428



**Figura 5.5** Concentração de cromo total e cromo+6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória cortados de forma regular (10,0mm).

É possível observar que a concentração de cromo aumenta nos lixiviados a medida que aumenta o percentual de escória do corpo cerâmico, o que é evidenciado através da curva ascendente.

Nas Tabelas 5.10 e 5.11, estão os resultados da análise química para a determinação da concentração dos componentes presentes nos lixiviados dos corpos com 10%, 20% e 30% de

escória e no lixiviado com 10% de escória cortados de forma regular, respectivamente, conforme listado na NBR 10004.

**Tabela 5.10** Análise química dos lixiviados obtidos de corpos cerâmicos com 10%, 20% e 30% de escória de aço inoxidável fragmentada e granulometria <10,0.

amostra	Concentração (mg/L)									
	F <sup>-</sup>	Cd	Pb	Ba	Ag	Hg	As	Se	Cr total	Cr+6
10%	19	< 0,01	< 0,05	< 1	< 0,01	< 0,0001	<0,005	< 0,005	0,35	0,35
20%	14	< 0,01	< 0,05	< 1	< 0,01	0,0013	<0,005	< 0,005	0,76	0,76
30%	8,2	< 0,01	< 0,05	< 1	< 0,01	0,0015	<0,005	< 0,005	0,98	<0,01
NBR 10004 (mg/L) <sup>27</sup>	150,0	0,5	5,0	100,0	5,0	0,1	5,0	1,0	5,0	---

**Tabela 5.11** Análise química dos lixiviados com 10% de escória de aço inoxidável cortado de forma regular.

Parâmetro	Unidade	Resultado	NBR 10004 (mg/L) <sup>27</sup>
Fluoretos	mg/L F <sup>-</sup>	44,0	150,0
Arsênio	mg/L As	<0,005	5,0
Bário	mg/L Ba	<1,0	100,0
Chumbo	mg/L Pb	<0,05	5,0
Cádmio	mg/L Cd	0,01	0,5
Mercúrio	mg/L Hg	<0,0001	0,1
Prata	mg/L Ag	<0,01	5,0
Selênio	mg/L Se	<0,005	1,0
Cromo total	mg/L Cr	0,82	5,0
Cromo +6	mg/L Cr	0,82	-----

### 5.1.5 Lixiviação da Argila

Corpos-de-prova cerâmicos foram preparados com argila pura sem adição de escória.

Para que fossem realizadas comparações entre o comportamento do extrato lixiviado da escória pura e deste quando a escória foi misturada com argila, para a confecção de material cerâmico, foram também realizados ensaios de lixiviação, conforme estabelecido na NBR 10005, para a argila, em sua forma pura, com granulometria menor que 10,0mm, obtida de forma fragmentada.

Na Tabela 5.12, estão os resultados da análise química do extrato lixiviado da argila, conforme listado na NBR 10004.

**Tabela 5.12** Análise química do lixiviado da argila com granulometria < 10,0mm.

Parâmetro	Unidade	Resultado	NBR 10004 (mg/L) <sup>27</sup>
Fluoretos	mg/L F <sup>-</sup>	0,13	150,0
Arsênio	mg/L As	<0,005	5,0
Bário	mg/L Ba	<1,0	100,0
Chumbo	mg/L Pb	<0,05	5,0
Cádmio	mg/L Cd	<0,01	0,5
Mercúrio	mg/L Hg	<0,0001	0,1
Prata	mg/L Ag	<0,01	5,0
Selênio	mg/L Se	<0,005	1,0
Cromo total	mg/L Cr	<0,02	5,0
Cromo +6	mg/L Cr	0,002	-----

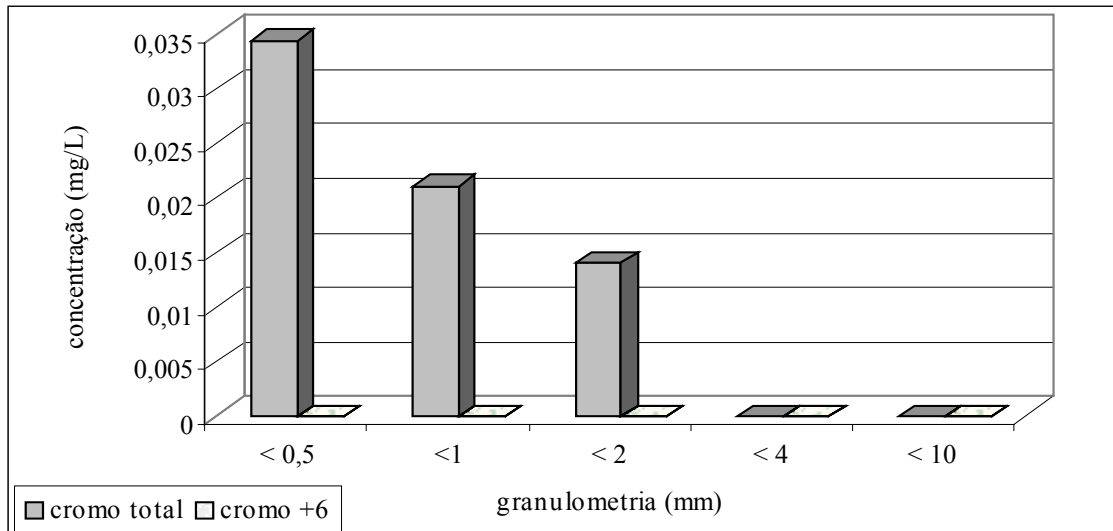
### 5.1.6 Solubilização da Escória Pura

Ensaio de solubilização de acordo com a NBR 10006 foram realizados com a escória do depósito em diferentes faixas granulométricas.

Na Tabela 5.13 e Figura 5.6, estão relacionados os resultados dos ensaios de solubilização da escória do depósito, para análise de cromo total e cromo +6, nas diferentes faixas granulométricas.

**Tabela 5.13** Solubilização da escória do depósito em diferentes faixas granulométricas.

<b>Faixa granulométrica (fg) (mm)</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Cromo +6 (mg/L)</b>
< 0,5	0,0344	< 0,005
0,5 < fg < 1,0	0,0211	< 0,005
1,0 < fg < 2,0	0,014	< 0,005
2,0 < fg < 4,0	< 0,005	< 0,005
4,0 < fg < 10,0	< 0,005	< 0,005



**Figura 5.6** Solubilização da escória do depósito em diferentes faixas granulométricas.

Através destes resultados, observa-se que a medida que vai aumentando a granulometria da escória, vai diminuindo a concentração de cromo no lixiviado. A concentração é abaixo do limite detectável pelo método de análise química, tanto para a concentração de cromo total, para as amostras com granulometria menores que 4,0mm e 10,0mm, quanto para a concentração de cromo +6, para todas faixas granulométricas.

Na Tabela 5.14, estão os resultados obtidos para as concentrações de cromo total e cromo +6 nos solubilizados das amostras retiradas diretamente das baias de descarte (granulometria <10,00mm).

**Tabela 5.14** Concentração de cromo total e cromo+6 nos solubilizados das escórias das baias.

Amostra	Cromo total (mg/L)	Cromo +6 (mg/L)
1.1 (baia LL)	0,0610	< 0,005
1.4 (baia LC)	0,0344	< 0,005
4.1 (baia LL)	0,0478	0,014
4.4 (baia LC)	0,0211	< 0,005



De acordo com a Tabela 5.14, observa-se que as concentração de cromo+6 das amostras, com exceção da 4.1, apresentam valores abaixo do limite detectável do método de análise.

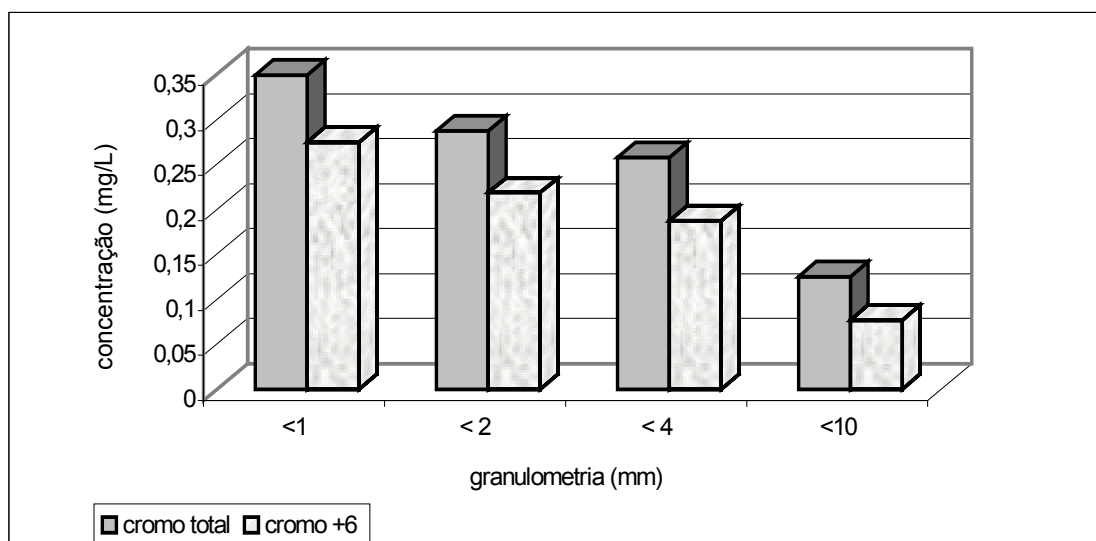
### 5.1.7 Solubilização de Material Cerâmico

Corpos de prova cerâmicos confeccionados com diferentes percentuais de escória foram fragmentados para a realização de ensaios de solubilização de acordo com a NBR 10006<sup>29</sup>.

Na Tabela 5.15 e Figura 5.7, estão os resultados obtidos da análise química de cromo total e cromo +6 obtidos nos solubilizados da amostra de material cerâmico com 10% de escória de aço inoxidável em sua composição em diferentes granulometrias.

**Tabela 5.15** Concentração de cromo total e cromo+6 nos solubilizados de material cerâmico com 10% de escória em diferentes granulometrias.

<b>Granulometria (fg)</b> <b>(mm)</b>	<b>Cromo total</b> <b>(mg/L)</b>	<b>Cromo +6</b> <b>(mg/L)</b>
< 1,0	0,34941	0,27461
1,0 <fg < 2,0	0,28785	0,21866
2,0 < fg < 4,0	0,25828	0,18803
4,0 < fg < 10,0	0,12542	0,07747

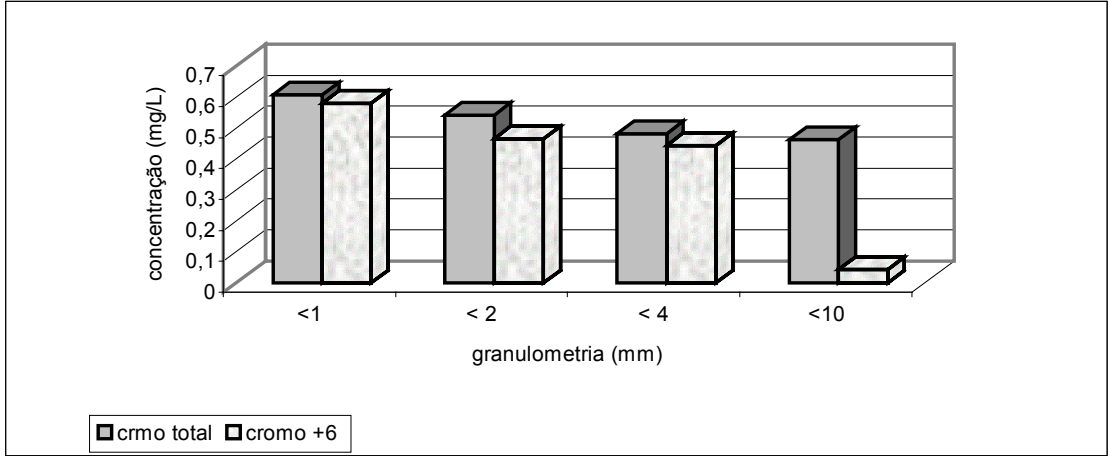


**Figura 5.7** Concentração de cromo total e cromo+6 nos solubilizados de material cerâmico com 10% de escória em diferentes granulometrias.

Na Tabela 5.16 e Figura 5.8, estão os resultados obtidos da análise química de cromo total e cromo+6 obtidos nos solubilizados da amostra de material cerâmico com 20% de escória em sua composição em diferentes granulometrias.

**Tabela 5.16** Concentração de cromo total e cromo+6 nos solubilizados de material cerâmico com 20% de escória em diferentes granulometrias.

Faixa granulométria (fg) (mm)	Cromo total (mg/L)	Cromo+6 (mg/L)
< 1,0	0,6072	0,5796
1,0 < fg < 2,0	0,5413	0,4658
2,0 < fg < 4,0	0,4819	0,4444
4,0 < fg < 10,0	0,4624	0,4278

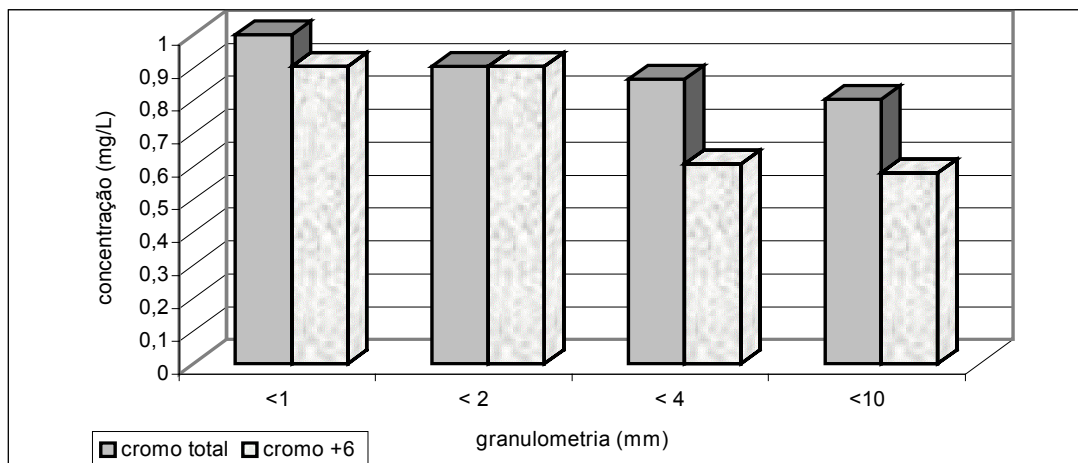


**Figura 5.8** Concentração de cromo total e cromo+6 nos solubilizados de material cerâmico com 20% de escória em diferentes granulometrias.

Na Tabela 5.17 e Figura 5.9, estão os resultados obtidos da análise química de cromo total e cromo+6 obtidos nos solubilizados da amostra de material cerâmico com 30% de escória em sua composição em diferentes granulometrias.

**Tabela 5.17** Concentração de cromo total e cromo+6 nos solubilizados de material cerâmico com 30% de escória em diferentes granulometrias.

Faixa granulométria (fg) (mm)	Cromo total (mg/L)	Cromo +6 (mg/L)
< 1,0	1,0	0,9037
1,0 < fg < 2,0	0,9037	0,9037
2,0 < fg < 4,0	0,8646	0,6072
4,0 < fg < 10,0	0,8034	0,5796



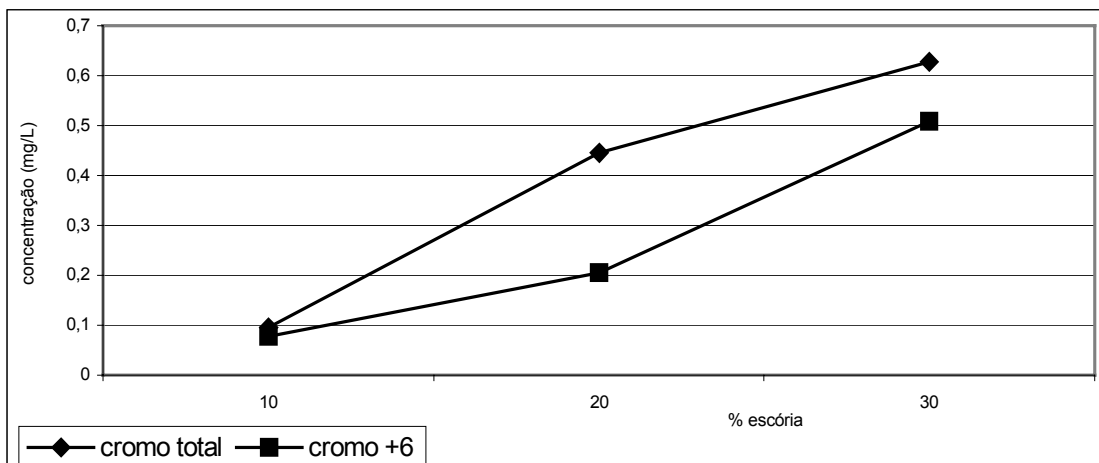
**Figura 5.9** Concentração de cromo total e cromo+6 nos solubilizados de material cerâmico com 30% de escória em diferentes granulometrias.

Nos três resultados dos ensaios de solubilização das amostras acima, observou-se que a concentração de cromo total e cromo+6 variavam de acordo com a granulometria do sólido solubilizado. Quanto maior a granulometria, menor foi a extração do componente para líquido lixiviante. As diferentes granulometrias foram obtidas através da quebra do material de modo aleatório.

Os resultados do ensaio de solubilização que utilizaram corpos cerâmicos com 10% 20% e 30% de escória, nos quais as amostras foram cortadas de forma regular, com granulometria menor que 10,0mm são apresentados na Tabela 5.18 e Figura 5.10.

**Tabela 5.18** Concentração de cromo total e cromo+6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória cortados de forma regular.

% escória	Cromo total (mg/L)	Cromo+6 (mg/L)
10	0,0956	0,0775
20	0,4452	0,2054
30	0,6276	0,5076



**Figura 5.10** Concentração de cromo total e cromo+6 em lixiviado de corpo cerâmico com 10%, 20% e 30% de escória.

É possível observar que a concentração de cromo aumenta nos solubilizados a medida que aumenta o percentual de escória do corpo cerâmico, o que é evidenciado através da curva ascendente.

Na Tabela 5.19, estão listados os resultados da análise química para a determinação da concentração dos demais componentes presentes nos lixiviados dos corpos com 10%, 20% e 30% de escória, conforme listado na NBR 10004.

**Tabela 5.19** Análise química dos solubilizados com 10%, 20% e 30% de escória com granulometria <10,0mm.

Concentração	Amostra			
	10%	20%	30%	NBR 10004 (mg/L) <sup>27</sup>
Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	<b>551</b>	181	145	500,0
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	384	141	62	400,0
Cu (mg/L)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	1,0
Zn (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5,0
Fe (mg/L)	0,03	< 0,03	< 0,03	0,3
Mn (mg/L)	0,03	< 0,01	< 0,01	0,1
Na (mg/L)	< 0,02	0,80	0,80	200,0
F <sup>-</sup> (mg/L)	<b>1,9</b>	1,2	0,92	1,5
Cd (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,005
Pb (mg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05
Ba (mg/L)	< 1	< 1	< 1	1,0
Ag (mg/L)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,05
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	0,69	3,0	1,2	250,0
CN <sup>-</sup> (mg/L)	0,02	0,08	0,14	0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	10,0
Hg (mg/L)	< 0,0001	< 0,0001	0,0016	0,001
As (mg/L)	< 0,005	0,009	< 0,005	0,05
Se (mg/L)	< 0,005	0,012	0,014	0,01
Fenóis (mg/L)	0,07	0,02	0,02	0,001
Cromo total (mg/L)	1,3	2,6	2,6	0,05
Cromo +6 (mg/L)	1,3	2,6	2,6	----
Alumínio (mg/L)	<0,2	<0,2	<0,2	0,2

Na Tabela 5.20, estão os resultados da análise química do extrato solubilizado com 10% de escória cortado de forma regular, conforme listagem da NBR 10004.

**Tabela 5.20** Análise química do solubilizado com 10% de escória de aço inoxidável cortado de forma regular.

Concentração	Resultado	NBR 10004 (mg/L) <sup>27</sup>
Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	382,0	500,0
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	248,0	400,0
Cu (mg/L)	<0,02	1,0
Zn (mg/L)	0,01	5,0
Fe (mg/L)	0,04	0,3
Mn (mg/L)	0,02	0,1
Na (mg/L)	<0,02	200,0
F <sup>-</sup> (mg/L)	1,6	1,5
Cd (mg/L)	<0,01	0,005
Pb (mg/L)	<0,05	0,05
Ba (mg/L)	<1,0	1,0
Ag (mg/L)	<0,01	0,05
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	0,46	250,0
CN <sup>-</sup> (mg/L)	<0,01	0,1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	<0,1	10,0
Hg (mg/L)	<0,0001	0,001
As (mg/L)	<0,005	0,05
Se (mg/L)	<0,005	0,01
Fenóis (mg/L)	----	0,001
Cromo total (mg/L)	1,4	0,05
Cromo +6 (mg/L)	1,4	-----
Alumínio (mg/L)	<0,2	0,2

### 5.1.8 Solubilização da Argila

Na Tabela 5.21, estão os resultados da análise química do extrato solubilizado do corpo cerâmico queimado de argila sem escória, conforme listagem da NBR 10004.

**Tabela 5.21** Análise química do solubilizado da argila com granulometria <10,0mm.

Concentração	NBR 10004 (mg/L) <sup>27</sup>	Resultado
Dureza (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	500,0	2,6
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	400,0	0,93
Cu (mg/L)	1,0	<0,02
Zn (mg/L)	5,0	0,06
Fe (mg/L)	0,3	<0,03
Mn (mg/L)	0,1	0,02
Na (mg/L)	200,0	1,8
F <sup>-</sup> (mg/L)	1,5	<0,02
Cd (mg/L)	0,005	<0,01
Pb (mg/L)	0,05	<0,05
Ba (mg/L)	1,0	<1,0
Ag (mg/L)	0,05	<0,01
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	250,0	0,23
CN <sup>-</sup> (mg/L)	0,1	<0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	10,0	0,1
Hg (mg/L)	0,001	<0,0001
As (mg/L)	0,05	0,013
Se (mg/L)	0,01	0,005
Fenóis (mg/L)	0,001	----
Cromo total (mg/L)	0,05	<0,02
Cromo +6 (mg/L)	-----	0,01
Alumínio (mg/L)	0,2	<0,2



### 5.1.9 Lixiviação NEN 7345

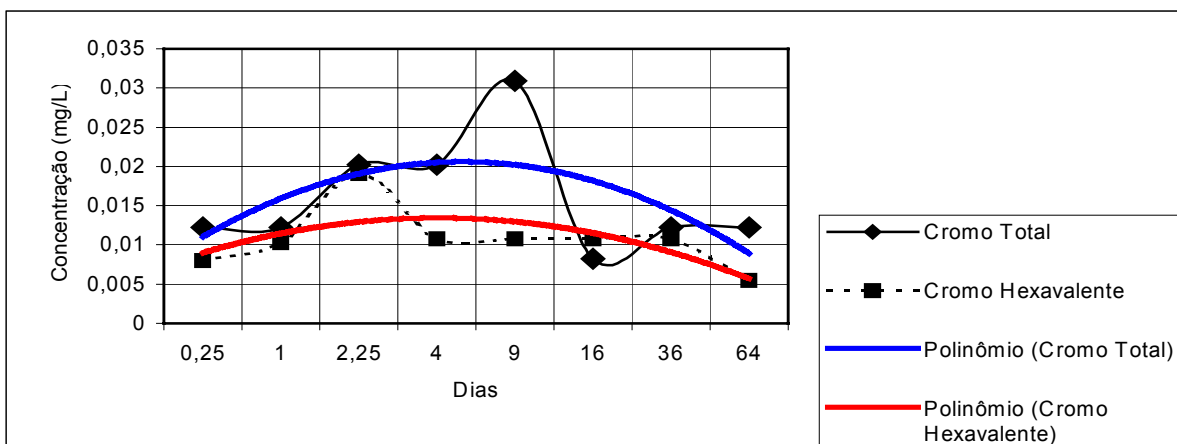
Os resultados obtidos com os ensaios de lixiviação baseados na norma holandesa, NEN 7345, para a determinação da concentração de cromo total e cromo+6 no lixiviado são descritas na Tabela 5.22 e Figura 5.11. Para este ensaio, foi utilizado ácido acético 0,5N para a correção do pH, que deve ser mantido em 4,0. Ácido acético foi utilizado para comparação com a norma de lixiviação brasileira.

O material lixiviado foi cerâmico com 10% de escória de aço inoxidável, proveniente do depósito, com dimensão de 40x30x15 mm<sup>3</sup>.

**Tabela 5.22** Concentração de cromo total e cromo+6 em extratos de lixiviados NEN 7345 com ácido acético.

<b>dias</b>	<b>Cromo total (mg/L)</b>	<b>Cromo +6 (mg/L)</b>
<b>0,25</b>	0,0122	0,008
<b>1</b>	0,0122	0,0103
<b>2,25</b>	0,0202	0,0191
<b>4</b>	0,0202	0,0108
<b>9</b>	0,0309	0,0108
<b>16</b>	0,0082	0,0108
<b>36</b>	0,0122	0,0108
<b>64</b>	0,0122	0,0055

Para ensaios de longa duração, como o da NEN 7345, o limite máximo da concentração dos constituintes em extratos lixiviados não existem ou são insuficientes. Este fato já havia sido descrito anteriormente por vários autores, inclusive Lopez <sup>75</sup>.



**Figura 5.11** Concentração de cromo total e cromo+6 em lixiviado NEN com ácido acético.

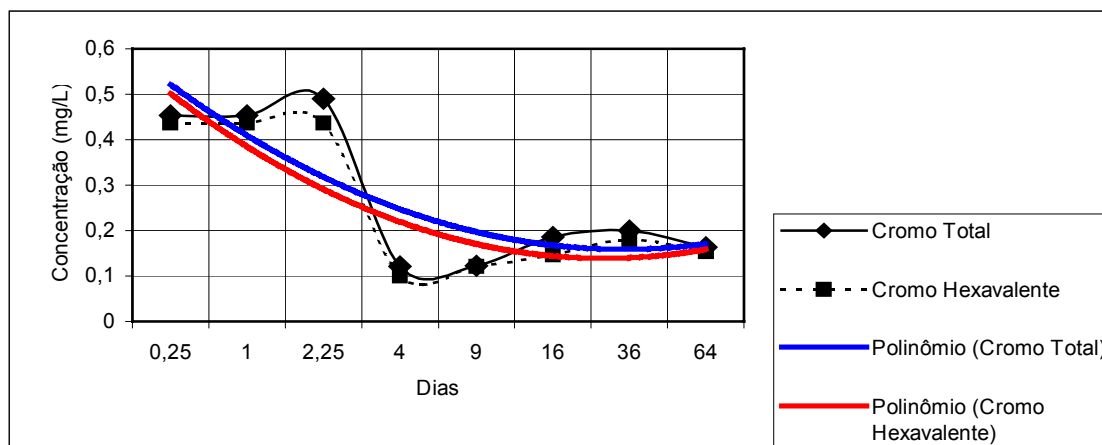
Como pode ser observado na Figura 5.11, as concentrações de cromo total e cromo +6 no lixiviado não apresentam um comportamento constante.

A concentração de cromo total nos lixiviados aumenta até o 9º dia de ensaio, para então diminuir e permanecer num valor constante. Já a máxima solubilização de cromo hexavalente, bem como a solubilização máxima de alumínio, ocorrem até o 4º dia de ensaio.

Os resultados obtidos nos ensaio que utilizaram ácido nítrico, conforme estabelece a norma, para correção de pH estão descritos na Tabela 5.23 e Figura 5.12.

**Tabela 5.23** Concentração de cromo total e cromo+6 em extratos de lixiviados NEN 7345 com ácido nítrico.

dias	Cromo total (mg/L)	Cromo+6 (mg/L)
0,25	0,4536	0,4363
1	0,4536	0,4363
2,25	0,4899	0,4363
4	0,1205	0,09934
9	0,1224	0,1216
16	0,1861	0,1459
36	0,1994	0,1806
64	0,164	0,153



**Figura 5.12** Concentração de cromo total e cromo+6 em lixiviado NEN com ácido nítrico.

As concentrações de cromo total e hexavalente nos lixiviado são constantes até 2,25 dias de ensaio. No 4º dia apresentam uma diminuição e então a concentração permanece constante.

## **5.2 Discussão dos Resultados**

Existem vários fatores que influenciam na lixiviabilidade de um material, podendo ser físicos ou químicos. Todos os testes de lixiviação em laboratório envolvem, de alguma forma, a aceleração do processo para obter resultados em um curto período. O objetivo deste capítulo é discutir como fatores como granulometria e tipo de solução acidificante influenciaram nos resultados dos ensaios de lixiviação e solubilização para material granular e monolítico.

A finalidade da discussão é verificar se o resíduo lixiviado é considerado perigoso, através da comparação dos resultados obtidos em análise química dos lixiviados e solubilizados com os limites máximos estabelecidos pela Norma NBR 10004. Além disso, o mecanismo de lixiviação em materiais monolíticos pode ser avaliado. Através destes resultados, é possível determinar a compatibilidade ambiental da escória de aço inoxidável quando utilizado como matéria-prima para a produção de material cerâmico.

### **5.2.1 Testes de Lixiviação**

O impacto ambiental que um material sólido pode causar quando em contato com líquidos é estudado através de testes de lixiviação. Neste ensaio, o contaminante passa da fase sólida para a fase líquida através do mecanismo de difusão, bem como de reações químicas associadas ao contato de compostos presentes no material sólido com a solução lixivante.

Quando se realiza testes de lixiviação uma distinção precisa ser feita entre concentração de um componente e a máxima concentração obtida em testes de lixiviação; e essas duas características são determinadas separadamente.

A concentração total é determinada após destruição do material, onde é mensurada a quantidade de componente presente em uma fase. A concentração máxima obtida em ensaios de lixiviação tem a finalidade de verificar qual a quantidade de componentes que serão transferidos para o meio ambiente, e com base nisto verificar o impacto ambiental que causará. Para a verificação destes dados são simulados nos testes as piores condições para que a extração do

contaminante do material seja máxima. O objetivo é sempre verificar a concentração lixiviável de elementos, que nem sempre está associada com a concentração total do elemento no resíduo.

A concentração de metais em resíduos sólidos é geralmente bem maior que a concentração de metais nos lixiviados, embora pH e soluções tampões tenham um efeito significativo na concentração do metal no lixiviado. Este fato pode ser muito bem exemplificado no trabalho realizado por Day e Awadalla, onde foram utilizados resíduos de shredder, e cerca de 1,4% do total de Pb presente na amostra foi lixiviado, e os restantes 98,6% permaneceram fixo no resíduo

.<sup>74</sup>

No teste de lixiviação da NBR 10005, as piores condições são criadas através da cominuição da amostra, agitação, proporção entre sólido e líquido e meio ácido. Na Norma NEN 7345 as condições de lixiviação são mais suaves, o que simula mais de perto uma situação real. Nesta Norma o sólido lixiviado é um material monolítico, e as piores condições são obtidas através da acidificação do meio.

Quando se comparam os resultados obtidos em testes de lixiviação da NBR 10005, testes de solubilização NBR 10006 e teste de lixiviação NEN 7345, os seguintes fatores devem ser considerados:

- agitação;
- tempo de contato entre o sólido e o líquido;
- pH;
- proporção entre sólido e líquido.

A Tabela 5.24 apresenta uma comparação entre estes três ensaios com relação a estes parâmetros.

**Tabela 5.24** Comparação entre os ensaios NBR 10005, NBR 10006 e NEN 7345.

<b>Parâmetros</b>	<b>NBR 10005</b>	<b>NBR 10006</b>	<b>NEN 7345</b>
Agitação	Sim (24 a 28 horas)	Não (5 min.)	Não (0 min.)
Tempo de ensaio	24 – 28 horas	7 dias	64 dias (com renovação de solução lixiviante)
pH	5 (ajuste com ácido acético)	Natural da amostra	4 (neste trabalho, ajuste com ácido acético ou nítrico)
Proporção sólido/líquido	1/16	1/4	1/5 (Considerando o efeito cumulativo e renovação do lixiviante em 64 dias – 1/40)
Granulometria	< 9,5mm	< 9,5mm	40x40mm <sup>2</sup>

A agitação é um dos fatores importantes do sistema. Em sistemas onde as partículas são mantidas em suspensão e há uma velocidade de agitação, ocorre de maneira mais efetiva a transferência de massa do meio sólido para o líquido porque ocorre um contato mais efetivo entre os dois meios, quando comparadas a sistemas onde a fração sólida fica depositada no fundo de um recipiente em função de sua densidade.

Comparando-se o ensaio de lixiviação da NBR 10005 com o da NEN 7345, verifica-se, por exemplo, que a concentração de cromo total no extrato lixiviado, para material cerâmico com 10% de escória com granulometria menor que 10,0mm é de 0,0775 mg/L (Tabela 5.9), conforme ensaio da NBR 10005. Já a concentração de cromo total no extrato lixiviado da NEN 7345, para uma amostra com 10% de escória, é 0,0244 mg/L (Tabela 5.22). Este resultado é cumulativo, sendo referente aos períodos 0,25 e 1 dia.

A maior taxa de extração foi referente ao ensaio da NBR 10005, o que pode ser parcialmente explicado pelo fato deste teste apresentar agitação, o que garante maior eficiência na transferência de massa do meio sólido para o líquido. Outra razão da maior lixiviação de cromo no ensaio NBR pode estar relacionada à maior proporção L/S. Geralmente altas taxas de L/S são mais apropriadas e evitam a saturação da solução<sup>4</sup>. A menor área superficial da amostra utilizada no ensaio da NEN também deve ter influência.

Além da agitação, o tempo de ensaio é um fator determinante para a extração de constituintes de um sólido.

A lixiviação de um resíduo é governado pelo mecanismo de difusão onde a extração de um contaminante de um sólido para um líquido é proporcional ao tempo de contato entre estes dois meios.

Assim, considerando-se o mesmo exemplo do cromo total, ao final de 64 dias tem-se uma extração cumulativa de 0,13 mg/L de cromo (Tabela 5.22) de um corpo de prova cerâmico com 10% de escória. No caso do ensaio da NEN, considerando-se que há renovação do lixiviado, não existe maior risco de saturação da solução e cromo é lixiviado durante todo o período de ensaio.

Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios de lixiviação e solubilização conforme NBR 10005 e 10006 respectivamente, para uma mesma granulometria, pode-se observar que a capacidade de extração dos constituintes nos testes de solubilização é maior que no de lixiviação. Este fato poderia ser inverso se fosse considerado como único fator que afeta a concentração do lixiviado a agitação, já que em ensaios de lixiviação ocorre agitação e no de solubilização não ocorre.

Assim verifica-se, por exemplo, que para a escória do depósito, a concentração de cromo no lixiviado é 0,07 mg/L (Tabela 5.1) e no solubilizado é 0,11 mg/L (Tabela 5.2).

Para os materiais cerâmicos com 10% de escória e granulometria <10,0mm, o ensaio de lixiviação apresentou uma concentração de cromo total de 0,0775 mg/L (Tabela 5.6), enquanto o ensaio de solubilização do mesmo tipo de amostra apresentou concentração de cromo total 0,12542 mg/L (Tabela 5.15). Este comportamento foi observado também para os outros elementos.

Os testes realizados para o presente estudo mostraram que como em ensaios de solubilização o tempo de contato é maior que nos ensaios de lixiviação, há uma maior concentração de contaminantes nos solubilizados que nos lixiviados. Isto é válido tanto para os resultados da escória quanto para os materiais cerâmicos, quando considerados em uma mesma granulometria.

### 5.2.2 Influência da Granulometria da Partícula em Lixiviação

A influência da granulometria da partícula em ensaios de lixiviação precisa ser investigada. Ela é particularmente relevante no contexto de resíduos metalúrgicos, onde ela normalmente excede os 10,0mm, exigidos em testes de lixiviação da NBR 10005.

Partículas minerais são normalmente porosas por natureza e deste modo lixiviação pode ocorrer através da partícula. Os produtos da reação precisam primeiro difundir através dos poros da partícula para a superfície, antes de serem lançados para a solução líquida. O tamanho da partícula determina o tempo necessário para o lançamento completo e assim atingir o estado de equilíbrio. Se a difusão intra-partícula fica limitada, o tempo de lixiviação em testes em batelada pode não ser suficiente para permitir que se alcance o equilíbrio para partículas maiores.

Difusão através dos poros pode ser descrita matematicamente pela Lei de Fick, o qual determina o tempo necessário para um constituinte inicialmente dissolvido nos poros da partícula difunda para as vizinhanças através da difusividade, onde o tamanho da partícula será fator determinante.

Com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios de lixiviação e solubilização podemos observar que a granulometria é fator determinante para a extração de um componente da fase sólida para a líquida. Nos ensaios de lixiviação e solubilização que utilizaram a variação granulométrica do resíduo, quanto menor era a granulometria do resíduo, maior era a extração do componente para a fase líquida, ou seja, maior era a sua concentração no lixiviado.

Este comportamento pode ser visualizado quando compara-se as concentrações dos componentes nos extratos lixiviados, para a escória pura (Tabela 5.4) e materiais cerâmicos (Tabelas 5.6, 5.7 e 5.8) e quando compara-se as concentrações dos elementos no extrato solubilizado da escória pura (Tabela 5.13) e materiais cerâmicos ( Tabelas 5.15, 5.16 e 5.17).

Este comportamento é explicado pelo fato de que quanto menor a granulometria do resíduo, maior é a sua área superficial. Existindo uma grande área superficial, existe uma grande área de contato entre o sólido e o líquido lixiviante, provocando uma maior dissolução dos componentes na fase líquida. A maior solubilidade de resíduos com pequena granulometria é explicada pela maior facilidade da difusão do componente dentro do resíduo, já que possui uma pequena área para percorrer até chegar ao líquido.



Em todos os ensaios de lixiviação e solubilização realizados, tanto para a escória pura quanto para o material cerâmico, quanto menor foi a granulometria do resíduo maior foi a extração de cromo para os extratos.

A questão influência da granulometria fica ainda mais evidente quando se compara os extratos dos ensaios de lixiviação e solubilização do material cerâmico com escória quebrado de forma regular (10,0X10,0mm) e com granulometria <10,0mm.

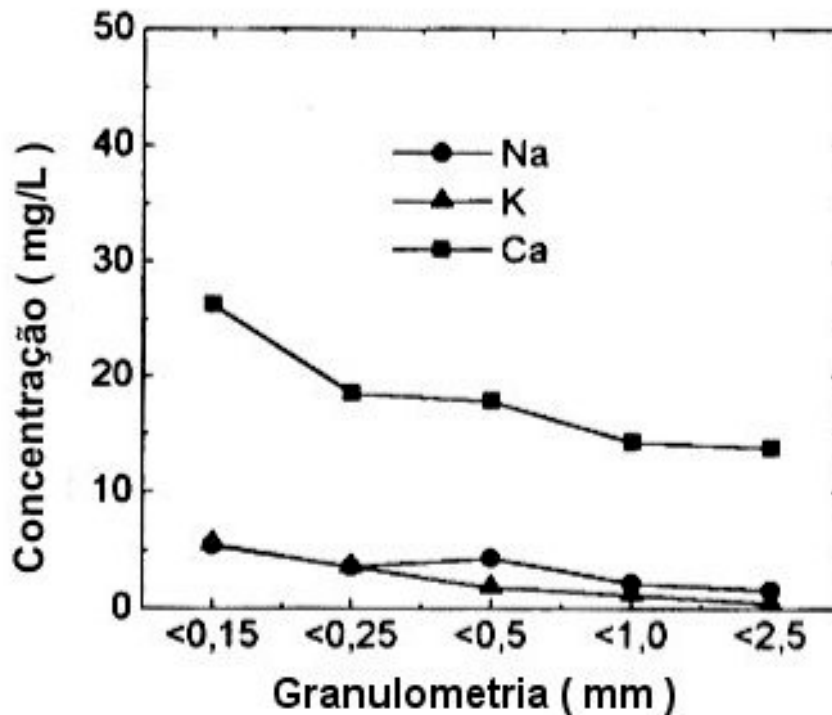
Por exemplo, a concentração de cromo total no lixiviado do material cerâmico com 20% de escória com granulometria < 10,00mm é 0,4551 mg/L (Tabela 5.7). Se compararmos este valor com a concentração de cromo total de um material com 20% de escória cortado de forma regular, que é 0,324mg/L (Tabela 5.9), verifica-se que a concentração de cromo total é maior no primeiro exemplo.

O comportamento é o mesmo quando são comparadas as demais concentrações de cromo total, cromo +6 e alumínio com granulometria <10,0mm dos extratos lixiviados dos materiais cerâmicos com percentuais de escória de 10%, 20% e 30% (Tabelas 5.6, 5.7 e 5.8) respectivamente, com os resultados obtidos das concentrações de cromo total, cromo +6 e alumínio no extrato lixiviado do material cerâmico com percentuais de escória de 10%, 20% e 30%, cortados de forma regular (Tabela 5.9).

Quando comparamos concentração do extrato solubilizado dos elementos que apresentam granulometria <10,0mm e mesmo percentual de escória citado acima (Tabelas 5.15, 5.16 e 5.17), com a concentração do extrato solubilizado dos elementos cortados de forma regular, com os mesmos percentuais de escória (Tabela 5.18), pode-se perceber que o primeiro apresenta a concentração dos componentes no extrato mais elevada.

Este comportamento pode ser explicado baseado no fato que a amostra que foi cortada de forma regular apresenta menor área superficial, ou seja menor área exposta ao lixiviante líquido, por ter sido quebrado em locais determinados e ficar em forma perfeita, apresentando menor concentração de cromo em extratos lixiviados e solubilizados, quando comparado com o exemplo que apresenta uma granulometria <10,0mm, que foi obtido através da quebra do material de forma aleatória.

A influência da granulometria na solubilidade dos componentes em extratos lixiviado também foi identificada no trabalho de Lopez<sup>75</sup>, o qual informa que concentração dos compostos no lixiviado diminui quando a sua granulometria aumenta, conforme Figura 5.13.



**Figura 5.13** Influência da granulometria na solubilidade do material <sup>75</sup>.

Comparando-se diferentes ensaios de lixiviação também pode-se concluir que o ensaio da NEN 7345, específico para materiais monolíticos e com amostras de menor área superficial, apresentam menor lixiviação do que os ensaios das normas brasileiras.

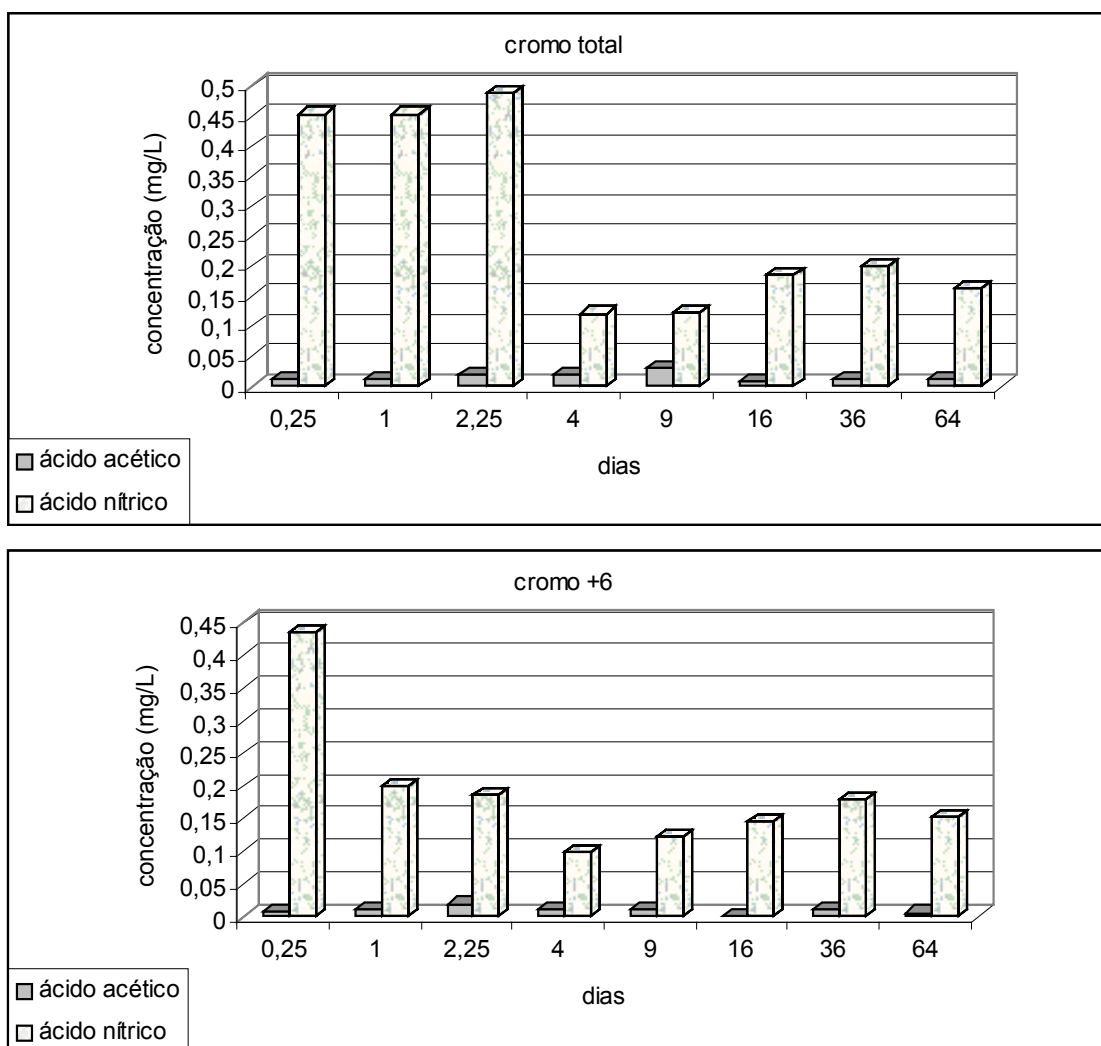
Quando comparados resultados de ensaios conforme NBR 10006 e NEN 7345, para um mesmo elemento, com o mesmo percentual de escória e em um mesmo período, pode-se observar, por exemplo, que a concentração de cromo total no ensaio da NBR 10006 foi de 0,12542 mg/L (Tabela 5.15) e no ensaio NEN 7345 foi estimado em 0,11mg/L (Tabela 5.22), considerando cumulativo de 7 dias.

Verificou-se que a extração foi muito semelhante no ensaio da NBR 10006 e no NEN 7345. embora o primeiro apresentasse pH alcalino (referente a amostra), e o segundo pH igual a 4 (mais agressivo).

### 5.2.3 Tipo de Solução Acidificante

A escolha da solução que vai acidificar o meio em ensaios de lixiviação é de grande importância na reprodução dos resultados. Soluções ácidas utilizadas em ensaios de lixiviação tem a função de simular a presença de ácidos orgânicos em aterros. Neste trabalho foram utilizados ácido acético 0,5 N e ácido nítrico 0,1 N para ensaio de lixiviação baseado na Norma NEN 7345.

Os resultados experimentais mostraram que existe uma grande diferença na capacidade de extração de cromo e alumínio quando se utiliza ácido acético ou ácido nítrico como solução para correção de pH. Uma comparação pode ser melhor evidenciada na Figura 5.14.



**Figura 5.14** Comparação entre lixiviados com ácido acético e ácido nítrico.

Independentes dos valores das concentrações de cromo e alumínio no lixiviado, a taxa de extração do ensaio que utilizou ácido nítrico como solução acidificante é bem superior a de ácido acético.

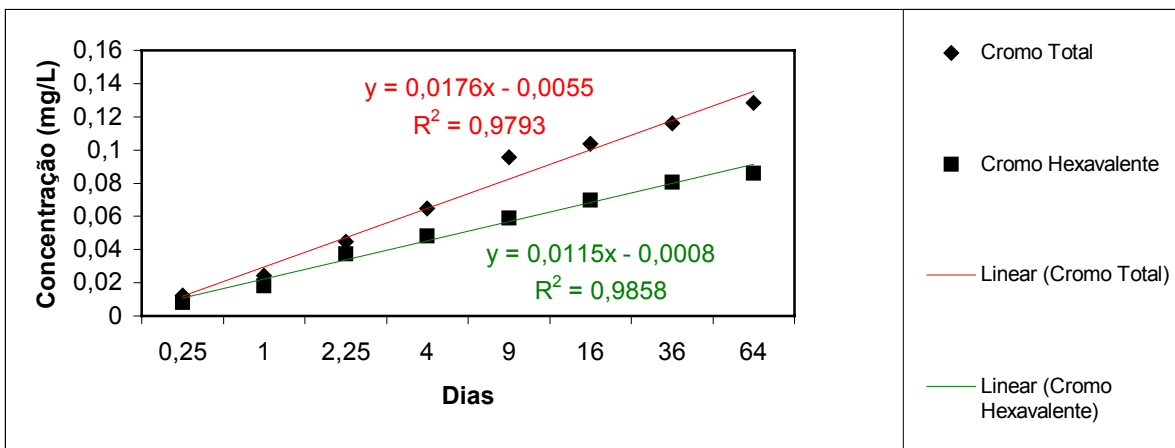
Deste modo o experimento mostrou que a escolha da solução acidificante pode afetar significativamente os resultados, como foi demonstrado na ensaio de lixiviação da NEN 7345.

Este fato pode ser explicado pelo fato de ser o ácido nítrico um ácido mais forte que o ácido acético, e portanto o seu poder de dissolução dos componentes é maior, e pelo fato do ácido acético formar complexos que se aderem a superfície do sólido e reações secundárias, dificultando a lixiviação<sup>37</sup>.

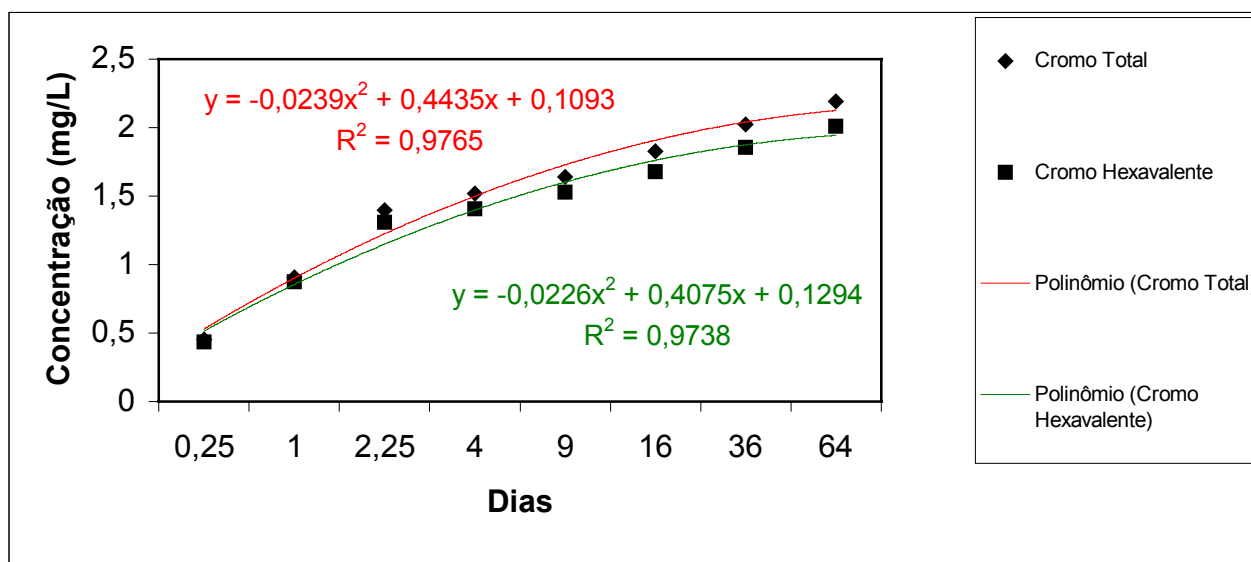
A Tabela 5.25 e as Figuras 5.15 e 5.16 apresentam a taxa cumulativa de lixiviação de cromo e alumínio nos ensaios NEN com ácido acético e ácido nítrico.

**Tabela 5.25** Taxas cumulativas das concentrações de cromo total e cromo+6 para o ensaio NEN que utilizou ácido acético e ácido nítrico.

Ácido acético			Ácido nítrico	
dias	cromo total (mg/L)	cromo +6 (mg/L)	cromo total (mg/L)	cromo +6 (mg/L)
0,25	0,0122	0,008	0,4536	0,4363
1	0,0244	0,0183	0,9072	0,8726
2,25	0,0446	0,0374	1,3971	1,3089
4	0,0648	0,0482	1,5176	1,40824
9	0,0957	0,059	1,64	1,52984
16	0,1039	0,059	1,8261	1,67574
36	0,1161	0,0698	2,0255	1,85634
64	0,1283	0,0753	2,1895	2,00934



**Figura 5.15** Taxa cumulativa de lixiviação de cromo nos ensaios NEN com ácido acético.



**Figura 5.16** Taxa cumulativa de lixiviação de cromo nos ensaios NEN com ácido nítrico.

Para todas as curvas foram calculadas as linhas de tendências estabelecidas. Observa-se que nos ensaios realizados com ácido acético a concentração dos elementos no lixiviado é muito menor. Além disso, pode-se verificar que após 64 dias de ensaio ainda existe uma relação

cumulativa linear, o que indica uma taxa de solubilização constante. Em função das baixas concentrações lixiviadas, o fenômeno de lavagem superficial ainda é importante, sendo neste caso o mecanismo que domina o processo.

Observando-se a Figura 5.15 podemos afirmar que ainda existem constituintes para serem extraídos destas amostras, já que as curvas da concentração dos elementos continuam ascendentes, indicando ausência de equilíbrio. Mas para isso seria necessário um tempo superior a 64 dias de ensaio.

Nos ensaios com ácido nítrico (Figura 5.16), observa-se que até os dias 2,25 ou 4 o mecanismo que domina o processo é a lavagem superficial, já que a taxa de solubilização dos elementos é constante. Após este período deve começar a dominar o processo de difusão, onde existe uma relação cumulativa polinomial.

Quando inicia o processo de difusão, ocorre uma diminuição da taxa de solubilização com o tempo, uma vez que esta é baseada na Lei de Fick, e verifica-se que o equilíbrio está próximo de ser alcançado. O equilíbrio é alcançado, nestes ensaios, por volta do 36º dia, onde a taxa cumulativa dos elementos passa ser constante, indicando que foi alcançado o estado estacionário. A demora para se atingir o equilíbrio é função principalmente da formação de ânions que formam precipitados insolúveis <sup>76</sup>. Mas deve-se levar em consideração que além do processo de difusão, estão presentes no sistema reações de precipitação e solubilização, que por sua vez também contribuem para a extração do contaminante para o lixiviado, e torna o processo mais lento.

As lixiviabilidades de diferentes metais variam grandemente devido as diferentes naturezas dos cátions metálicos e suas interações com a matriz estabilizadora <sup>76</sup>. No estudo realizado, o alumínio apresenta uma solubilidade bem maior que o cromo.

#### **5.2.4 Mecanismos de Dissolução**

Quando um lixiviante escoar através de um resíduo, ele carrega consigo uma fração móvel de contaminante. Ao mesmo tempo a fração imóvel é continuamente solubilizada para que se restabeleça o equilíbrio. Quando um processo de lixiviação inicia, o lixiviante permeia através da matriz do resíduo via porosidade do sistema. Para o caso de lavagem superficial, o contaminante

entre no poro de água para produzir um gradiente de concentração e a subsequente difusão é livre em todas as direções. Embora, para lixiviação flow-through, devido ao escoamento de lixivante via porosidade, a ação da dispersão acelera o processo de transferência do contaminante, e a transferência é sempre na direção do escoamento do lixivante <sup>76</sup>.

Através dos ensaios NEN 7345 é possível estabelecer o mecanismo de dissolução dominante para o cromo.

Para a lixiviação conforme a NEN 7345, a superfície da amostra é degradada pelo ácido lixivante e o grau de degradação da superfície aumenta com o tempo, fazendo com que a concentração do componente no lixiviado também aumente, obedecendo a Lei da difusão. Após um certo período, a degradação da superfície alcança um estágio de erosão e a concentração do constituinte no lixiviado começa a decrescer <sup>76</sup>.

Este comportamento pode ser claramente analisado quando se observa a Figura 5.11 para a concentração de cromo total e cromo hexavalente para o intervalo de ensaio entre 1 e 4 dias.

No ensaio de lixiviação, para o cromo, depois da lixiviação ter iniciado, a concentração do metal no lixiviado, que era inicialmente baixa, aumenta provavelmente devido ao baixo pH da solução lixivante. Mas quando a perda de Cr da superfície da amostra alcança um nível máximo (em torno de 9 dias), a concentração começa a diminuir, sendo então comandada por difusão.

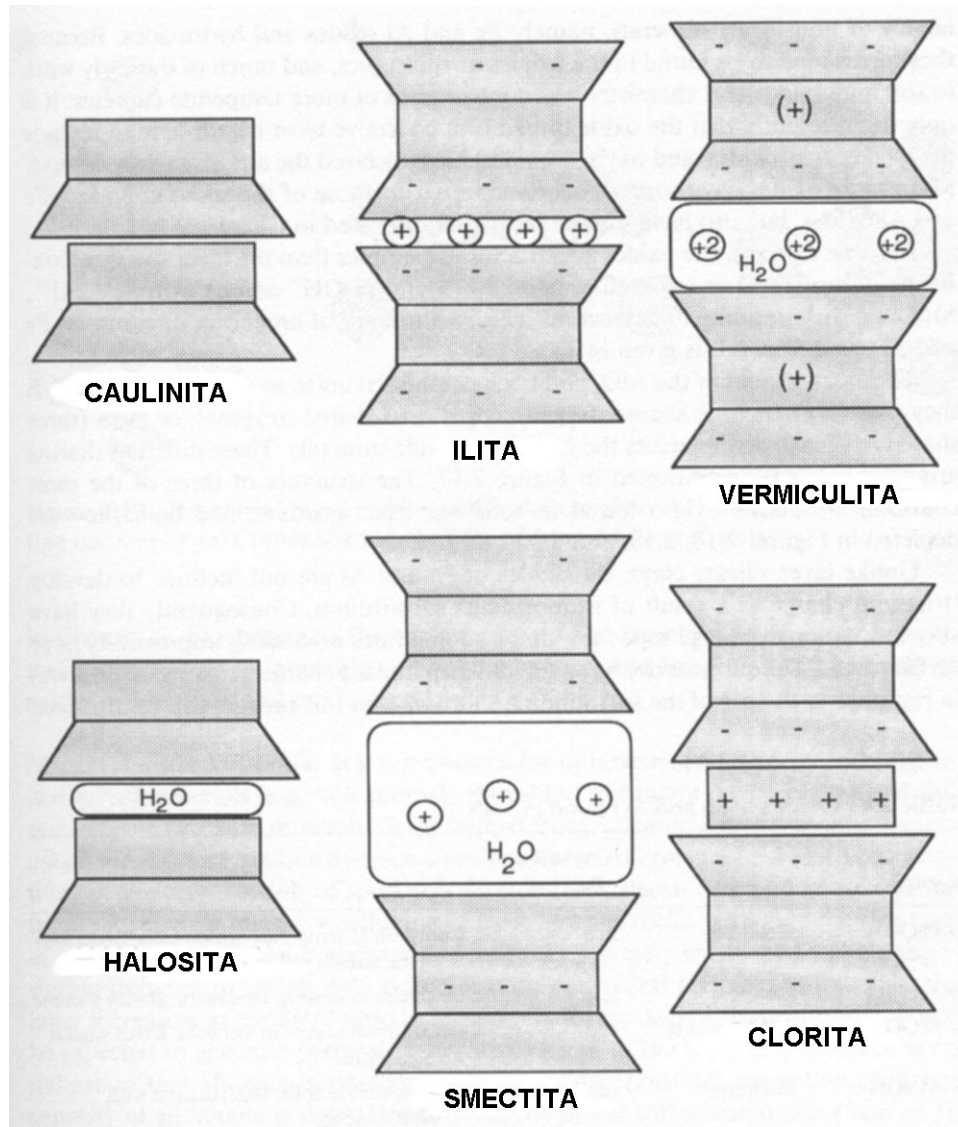
Os resultados dos experimentos dos ensaios NEN indicaram que, em mecanismos de lixiviação flow-through, o processo de lixiviação pode ser dividido em dois estágios.

O primeiro estágio é um rápido estágio de lixiviação no qual a lixiviabilidade aumenta, a taxa de lixiviação dos contaminantes é alta e a matriz da amostra é sempre inicialmente degradada justificando a afirmativa anterior <sup>76</sup>. Este estágio está presente na lixiviação NEN com ácido acético (Figura 5.15) durante os 64 dias.

O segundo estágio é aquele onde a lixiviabilidade aumenta muito lentamente. Este estágio aparece quando utiliza-se ácido nítrico como acidificante do lixivante (Figura 5.16) e inicia aproximadamente a partir do 4º dia de ensaio.

Além dos processos de difusão associados à lixiviação, deve-se considerar que o contato sólido/líquido é um processo químico. Como tal envolve reações de precipitação/solubilização que irão influenciar a maior ou menor mobilidade dos elementos <sup>45</sup>. A diferença da solução lixivante (ácido nítrico ou acético) deve influenciar estas reações químicas.

Os tipos de argilominerais que contituem as argilas, conforme ilustrado na Figura 5.17, apresentam diferentes morfologias que influenciam suas propriedades físicas e químicas e também devem ter um importante papel no solubilização dos elementos presentes <sup>77</sup>.



**Figura 5.17** Argilominerais presentes na argila <sup>77</sup>.



De acordo com a composição mineralógica da argila, a sua área superficial e a capacidade de troca iônica variam. Assim, a capacidade de imobilizar ou encapsular contaminantes irá variar de acordo com esta estrutura. A caulinita presente na argila apresenta baixa área superficial e baixa capacidade de troca catiônica, enquanto que a vermiculita apresenta grande área superficial e alta capacidade de troca iônica.

Desse modo pode-se considerar que a argila utilizada pode facilitar ou não a imolização de materiais, dependendo de sua fase mineral dominante.

### **5.2.5 Caracterização da Toxicidade dos Materiais de Acordo com NBR 10004**

Ensaio de lixiviação tem a finalidade de determinar a periculosidade dos resíduos. Essa periculosidade é determinada, no Brasil, através da comparação dos resultados obtidos em análise química dos lixiviados com os limites máximos estabelecidos na Norma NBR 10004.

Ensaio de solubilização tem a finalidade de determinar se o resíduo é ou não inerte. Este fato é determinado através da comparação com os limites máximos obtido no extrato solubilizado da Norma NBR 10004.

A concentração máxima de cromo total permitida pela NBR 10004 em extrato lixiviados é 5mg/L. A concentração máxima de cromo total nos ensaios de solubilização, conforme NBR 10004 é 0,05mg/L.

Na análise química do lixiviado para a escória do depósito, com granulometria <10,00mm (Tabela 5.1) nenhum dos elementos analisados apresentou concentração acima dos limites estabelecidos na NBR 10004. Já no solubilizado apresentaram concentrações acima o ferro total, manganês, cromo total e alumínio (Tabela 5.2).

Nos ensaios de lixiviação de acordo com a NBR 10005, tanto para escória pura, para argila, quanto para escória utilizada em materiais cerâmicos, em diferentes granulometrias e percentuais de escória, a concentração de cromo obtida foi, em todos os ensaios, menor que 5mg/L.

Para os ensaios de solubilização ficaram acima do limite estabelecida na NBR 10004:

- a concentração de cromo total da amostra 1.1 da baía de descarte (Tabela 5.14);

- todas as concentrações de cromo total das amostras com 10% de escória e diferentes faixas granulométrica (Tabela 5.15);
- todas as concentrações de cromo total e das amostras com 20% de escória e diferentes faixas granulométrica (Tabela 5.16);
- todas as concentrações de cromo total das amostras com 30% de escória e diferentes faixas granulométrica (Tabela 5.17);
- a concentração de cromo total todas as amostras com 10%, 20% e 30% cortadas de forma regular. Ficaram acima do limite a dureza e o fluoreto da amostra com 10% de escória com granulometria <10,0mm (Tabela 5.19).

Estes resultados indicam que a escória pura, a argila pura (queimada) e a mistura de materiais seriam considerados como não-inertes pela legislação brasileira.

Para que se possa comparar concentrações no extrato lixiviado da NEN 7345 com a NBR 10004, é necessário considerar as taxas cumulativas de extração do ensaio. Isto porque o que deve ser considerado é a máxima taxa de extração conseguida.

Verificando-se as tabelas para a lixiviação NEN todas as amostras ficaram com concentração de cromo total abaixo do máximo estabelecido pela Norma NBR 10004 para resíduos perigosos, mesmo considerando o efeito cumulativo (Tabela 5.25).

Quanto aos valores da concentração de fluoretos encontradas em extratos lixiviados e solubilizados pode ser explicado pelo fato de massas cerâmicas o apresentarem em sua estrutura.

Segundo estudo realizado por Almeida, Frade e Campante<sup>78</sup>, parte do fluoreto presente na massa argilosa é liberada nos gases de combustão. No entanto não se pôde notar uma correlação direta entre a quantidade inicial deste elemento numa composição cerâmica e a quantidade final liberada, o que evidencia a importância de variáveis do processo como temperatura de queima, taxa de aquecimento, teor de umidade e aditivos alcalinos e alcalino-terrosos<sup>78</sup>.

### 5.2.6 Comportamento do Cromo

A escória de aço inoxidável apresentava um percentual de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de 8,59% (Tabela 4.1), entre os quais 2,9% é cromo.

Nos ensaios de lixiviação e solubilização da escória pura pode-se observar que há uma grande diferença entre as concentrações de cromo total e cromo +6. Por outro lado, quando se comparam as concentrações nos lixiviados e solubilizados de materiais cerâmicos contendo escória, observa-se que quase toda a totalidade do cromo total está na forma de cromo +6. Isto pode ser explicado pelo fato que quando o cromo presente na escória na forma trivalente é colocado no processo de fabricação para ser incorporado à massa cerâmica, a temperatura do forno e atmosfera oxidante deste devem agir de tal forma que há uma mudança no seu estado de valência de +3 para +6. Como o cromo +6 é lixiviável, ele aparece como quase todo o cromo total presente na amostra<sup>66</sup>.

É possível verificar que a concentração de cromo total no lixiviado da escória pura (Tabela 5.4) apresenta menor concentração de cromo do que todos os lixiviados de material cerâmico contendo escória.

## 6 CONCLUSÕES

1. Os ensaios de lixiviação e solubilização realizados de acordo com as Normas brasileiras, indicam que a escória de aço inoxidável pode ser considerada como um resíduo classe II (não-inerte).
2. Apesar das baixas concentrações dos componentes observadas, foi possível verificar, tanto nos ensaios de lixiviação, quanto nos de solubilização, que a dissolução é maior quanto menor for a granulometria da amostra testada.
3. Ensaios realizados de acordo com a Norma NEN 7345 para materiais monolíticos confirmam que a área superficial da amostra tem grande efeito sobre a lixiviabilidade dos contaminantes.
4. Nos ensaios de lixiviação para material monolítico, a adição de 10% de escória em materiais cerâmicos não superou parâmetros da NBR 10004 em 64 dias de ensaio, tanto na utilização de ácido acético como na utilização de ácido nítrico.
5. Foi possível observar que a extração dos componentes é maior quando se utiliza ácido nítrico ao invés de ácido acético, em ensaios da Norma NEN 7345. O mecanismo de dissolução apresentado também foi diferente.
6. A baixa dissolução de cromo nos ensaios de lixiviação e solubilização é referente ao fato deste estar, em grande parte, na forma trivalente, não sendo lixiviável.
7. A imobilização do cromo apresenta resultados diferentes em função da norma utilizada para o estudo.
8. Cromo hexavalente é formado durante o processo de fabricação de material cerâmico e este é lixiviável. A quantidade máxima de escória a ser adicionada no material cerâmico depende deste fator.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparar resultados obtidos com outros ensaios de lixiviação dinâmicos (coluna).
- Estudar o mecanismo de dissolução de compostos, principalmente cromo hexavalente em diferentes meios (pH, granulometria, temperatura, proporção sólido líquido, etc...)
- Fazer ensaios com maior tempo de duração, estudando todo o ciclo de vida do material cerâmico.
- Verificar a forma de ligação de metais com silicatos presentes na argila para avaliar o efeito da imobilização.
- Avaliar a influência da fase mineral dominante presente na argila no encapsulamento de contaminantes de resíduos.
- Avaliar a emissão de efluentes gasosos gerados na queima de material cerâmico contendo escória.
- Verificar a resistência mecânica de corpos cerâmicos com escória.
- Verificar a expansão por umidade de corpo cerâmico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> PARSA, B. J.; MUNSON-MCGEE, S.H.; STEINER, R. Stabilization/Solidification of Hazardous Waste Using Fly Ash. *Journal of Environmental Engineering*, p. 935-940, oct. 1996.
- <sup>2</sup> PEREIRA, E. A. C. Aspectos Técnicos da Gestão de Resíduos nas Siderúrgicas Integradas a Coque. *Metalurgia & Materiais*, p. 122-128, fev. 1995.
- <sup>3</sup> RIO GRANDE DO SUL. Decreto-Lei nº 38.356, de 01 de abril de 1998. Aprova o Regulamento da Lei nº 9.921, de 27 de julho de 1993, que dispõe sobre a gestão dos resíduos sólidos no Estado do Rio Grande do Sul. *Diário Oficial do Estado*, Porto Alegre, abr. 1998.
- <sup>4</sup> ALVES, F. L. Lixiviación de Materiales Monolíticos: Influencia de la Interrupción del Proceso. Tesis de Master. Institut Químic de Sarriá. Barcelona, marzo, 1996. 76p.
- <sup>5</sup> PISCIELLA, P. et al. The Vitrification of Various Waste Streams and Glass Characterization. In: REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, p.103-111, San Sebastian, Espanha, 1999.
- <sup>6</sup> VIKLUND-WHITE, C.; YE, G. Utilization and Treatment of Steemaking Slags. In: REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, p.337-345, San Sebastian, Espanha. 1999.
- <sup>7</sup> BARNA, R. et al. Leaching Behavior of Pollutants in Stabilized/Solidified Wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 52, p.287-310. 1997.
- <sup>8</sup> BALZAMO, S.; MARCHETTI, A. A New Standardized Leaching Test on Stabilized Waste. *Mikrochim. Acta*, v. 123, p. 145-150. 1996.

- 
- <sup>9</sup> VRANCKEN, K.C. et al. Petrography and Leaching: Complementary Tools in Assessing the Environmental Risks of Secondary Raw Materials. In: REWAS'99: Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, p.1373-1380, San Sebastian, Espanha. 1999.
- <sup>10</sup> MOORE, J.J. Chemical Metallurgy. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1990. 435 p.
- <sup>11</sup> INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. Classificação dos Agregados Siderúrgicos. Resultados da Campanha Conjunta de Classificação. Rio de Janeiro, 1997. 10 p.
- <sup>12</sup> BODSWORTH, C. The Extraction and Refining of Metals. Department of Materials Technology. Florida: Brian Ralph, 1994. 348 p.
- <sup>13</sup> MASUERO, A. B. Estabilização das Escórias de Aciaria Elétrica com Vistas a sua Utilização como Substituição ao Cimento. Tese de Doutorado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- <sup>14</sup> MACAULEY, D.; DUCKETT, A.S. An Advanced Blast Furnace Slag Granulation System as Applied at Aco Minas Gerais S.A. in Brazil. Silicates Industriels, v. 6, p. 135-141, sep. 1981.
- <sup>15</sup> MINISTÉRIO DOS TRANSPORTES (Brasil). Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER). Escórias de Aciaria para Pavimentos Rodoviários. Norma Rodoviária 262/94, Brasília, abr. 1994. p. 1-4.
- <sup>16</sup> MOTZ, H.; GEISELER, J. Products of Steel Slags an Opportunity to Save Natural Resources. Waste Management, v. 21, p. 285-293. 2001.
- <sup>17</sup> GEYER, R.M.T. Estudo Sobre a Expansibilidade das Escórias de Aciaria e sua Potencialidade de Uso na Construção Civil. Exame de Qualificação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, jul. 1997. 33 p.

- 
- <sup>18</sup> 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.
- <sup>19</sup> BERNARDES, C.; et al. Aspectos Ambientais do Uso de Resíduo da Escória de Aciaria em Encascalhamento de Estrada. Ambiterra Tecnologia de Meio Ambiente Ltda, São Paulo, 1996.
- <sup>20</sup> KRUGER, P.V. Panorama Mundial do Aproveitamento de Resíduos na Siderurgia. Metalurgia & Materiais, p. 116-119, fev. 1995.
- <sup>21</sup> MORISHITA, S.; KIODE, H.; KOMAI, K. The Development of the New Aging Process of Steel-Making Slag. SEASI Quarterly, p. 37-48, jan. 1997.
- <sup>22</sup> UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME - INDUSTRY AND ENVIRONMENT (França). Steel industry and the Environment. Technical and Management Issues. 1997. 155 p.
- <sup>23</sup> GROMOV, B.V. Utilización de Escorias Melalúrgicas en la Unión Soviética. PNUMA Industria y Medio Ambiente, p.13-18, abr. 1984.
- <sup>24</sup> FONSECA, D.C. PERES, A.E.E. Recycling of Solid Waste Material From the Steel Industry. In: REWAS'99, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, p.1575-1581, San Sebastian, Espanha. 1999.
- <sup>25</sup> MORITA, K.; SANO, N. New Iron and Steelmaking Process for Environmental Protection – New Roles of Steelmaking Slags. In: REWAS'99, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, p.1583-159, San Sebastian, Espanha. 1999.



- 
- <sup>26</sup> MORINO, K.; IWATSUKI, E. Utilization of Electric Arc Furnace Oxidizing Slag as Concrete Aggregate. In: REWAS'99, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, p.521-530, San Sebastian, Espanha. 1999.
- <sup>27</sup> Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação, set. 1987. 63 p.
- <sup>28</sup> Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10005. Lixiviação de Resíduos Sólidos, set. 1987. 20 p.
- <sup>29</sup> Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10006. Solubilização de Resíduos Sólidos, set. 1987. 13 p.
- <sup>30</sup> Environmental Protection Agency. Solid Waste and Emergency Response. RCRA: Reducing Risk from Waste. 1997. 46 p.
- <sup>31</sup> Bundestrat: Zweite Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA-Abfall). Alemanha (GMDI 170), apr. 1990.
- <sup>32</sup> DIN 38414 – Parte 4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchungen: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4), Alemanha, out. 1984.
- <sup>33</sup> CONNER, J.R. Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes. Van Nostrand Reinhold, 1990.
- <sup>34</sup> BERARDI, R.; CIOFFI, R.; SANTORO, L. Matrix stability and Leaching Behavior in Ettringite-Based Stabilization Systems Doped with Heavy Metals. Waste Management, v. 17, nº 8, p. 535-540, 1997.

- 
- <sup>35</sup> BATCHELOR, B. Leach Models for Contaminants Immobilized by pH-Dependent Mechanisms. *Environmental Science Technologic*, v. 32, p. 1721-1726, 1998.
- <sup>36</sup> POON, C.S.; LIO, K.W. The Limitation of Toxicity Characteristic Leaching Porcedure for Evaluating Cement-Based stabilised/Solidified Waste Forms. *Waste Management*, v. 17, n° 1, p. 15-23, 1997.
- <sup>36</sup> COHEN, B. The TCLP and its Applicability for the Characterisation of Worst Case Leaching of Wastes from Mining and Metallurgical Operations. *Advances im Environmental Research*, v. 3, n° 2, p. 152-165, 1999.
- <sup>38</sup> BALZAMO,S.; MARCHETTI,A. A New Standardized Leaching Test on Stabilized Wastes. *Mikrochimica Acta* , v. 123, p. 145-150, 1996.
- <sup>39</sup> BERO,B.N.; BRAUN,M.C. The Effect of Particle Size Reduction of Fibrous Materials on TCLP Results. *Environment International*, v. 21, n°4, p. 395-398, 1995.
- <sup>40</sup> DERMATAS,D.; MEMBER,A.; MENG,X. Leachablity Study of Chromium Contaminated Soils to Assess the Long-Term Effectiveness of a Remediation Technology. *Geoenvironment*, p. 449-462, 2000.
- <sup>41</sup> Nederlands Normalisate-Instituut. *Nederlandese Norm 7345*. 1 e druk, maart 1995.
- <sup>42</sup> SEMPERE, J.F. et al. Characterization of Tannery Wastes – Comparison of Three Leachability Tests. *Journal of Hazardous Materials*, v. 54, p. 31-45, 1997.
- <sup>43</sup> SLOOT,H.A.V.D.; KOSSON,D.S. Leaching Tests as a Tool in Waste Management to Evaluate the Potencial for Utilization of Waste Materials. *ECN: Energy Innovation*, jun. 1995. 33 p.

- 
- <sup>44</sup> POON,C.S.; CHEN,Z.Q.; WAI,O. A Flow-Through Leachin Model for Monolithic Chemically stabilized/Solidified Hazardous Waste. *Journal of Air & Waste Manegement Association*, v. 49, p. 569-575, may, 1999.
- <sup>45</sup> SLOOT, H. A. V.; HEASMAN, L. Harmonization of Leaching/Extraction Tests. Elsevier Science B. V. 1997.
- <sup>46</sup> JACKSON,K.; BENEDIK,J.; JACKSON,L. Comparasion of Three Solid Waste Batch Leach Testing Methods and a Column Leach Test Method. *Hazardous Solid Waste Testing: First conference, ASTM STP 760, American Society for Testing and Materials*, p. 83-98, 1981.
- <sup>47</sup> ANDRÉS,A.; ORTIZ,I.; VIGURI,J.R.; IRABIEN,A. Long-Term Behaviour of Toxic Metals in Stabilized Steel Foundry Dusts. *Journal of Hazardous Materials*, v. 40, p. 31-42, may. 1995.
- <sup>48</sup> POON, C. S.; CHEN. Z. Q. Comparison of the Characteristics of Flow-Through and Flow-Around Leaching Tests of Solidified Heavy Metal Wastes. *Chemosphere*, v. 38, n° 3, p. 663-680, 1999.
- <sup>49</sup> NEUFELD,R.D.; COBB,J.T.; PRITTS,J.; CLIFFORD,V.; BEEGHLEY.J. Hazardous Waste Stabilization with Clean-Coal Technology Ash Residuals. *Wat. Sci. Tech*, v. 34, n° 10, p. 179-185, 1996.
- <sup>50</sup> PINERO,M.R.; PEREIRA,C.F.; FRANCOY,C.R.E.; PARAPAR,J.F.V. Stabilization of a Chromium-Containing Solid Waste: Immobilization of Hexavalent Chromium. *Air & Waste Manegement*. v. 48, p. 1093-1099, nov. 1998.
- <sup>51</sup> BISHO,P.L.; GONG,R.; KEENER,T.C. Effects of Leaching on Pore Size Distribution of Solidified/Stabilized Wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 31, p. 59-74, feb. 1992.
- <sup>52</sup> STEGEMANN,J.A.; CÔTÉ. A Proposed Protocol for Evaluation of Solidified Wastes. *The Science of the Total Environmental*. v. 178, p. 103-110, 1996.

- 
- <sup>53</sup> BATCHELOR, B. A Framework for Risk Assessment of Disposal of Contaminated Materials Treated by Solidification/Stabilization. *Environmental Engineering Science*. v. 14, nº 1, 1997.
- <sup>54</sup> MEANS, J.L. et al. *The Application of Solidification/Stabilization of Waste Materials*. Lewis Publishers. 1995. Ohio.
- <sup>55</sup> WILES, C.C. ; BARTH, E.F. Solidification/Stabilization, Is it always appropriate? *Proceedings of Second International Symposium on Stabilization/Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*. pp. 18-32, jun. 1990.
- <sup>56</sup> PRITTS, J.W. Stabilization of Heavy Metal Containing Hazardous Wastes with Byproducts from Advanced Clean Coal Technology Systems. *Journal of the Air & Waste Management Association*. v. 49, p. 1190-1200, oct. 1999.
- <sup>57</sup> ALBINO, V.; CIOFFI, R.; VITO, B.; SANTORO, L. Evaluation of Solid Waste Stabilization Processes by Means of Leaching Tests. *Environmental Technology*, v. 17, p. 309-315, 1996.
- <sup>58</sup> SASS, B.M.; RALD, D. Solubility of Amorphous Chromium (III) – Iron (III) Hydroxide Solutions. *Inorganic Chemistry*, v. 26, p. 2228-2232. 1997.
- <sup>59</sup> MACHADO, A. C..M. Utilização de Resíduo de Tinta em Pó como Matéria-Prima Secundária na Obtenção de Materiais Cerâmicos. Tese de Mestrado, PPGEM, UFRGS, Porto Alegre, 1999.
- <sup>60</sup> DOMÍNGUEZ, E. A.; ULLMANN, R. Ecological Bricks Made with Clays and Steel Dust Pollutants. *Applied Clay Science*, v. 11, p. 237-249, sep. 1996.
- <sup>61</sup> BENCKO, V. Chromium: a Review of Environmental and Occupational Toxicology. *J Hyg Epidemiol Microbiol Immunol*, v.29, p. 37-46. 1985.

- 
- <sup>62</sup> PROCTOR, D.M.; SHAY, E. C.; Scott, P.K. Health-Based Soil Action Levels for Trivalent and Hexavalent Chromium: A Comparison With State and Federal Standards. *Journal of Soil Contamination*, v.6, n° 6, p. 595-648, 1997.
- <sup>63</sup> LEE, Y.; NASSARALLA, C.L. Formation of Hexavalent Chromium by Reaction Between Slag and Magnesite-Chrome Refractory. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 29B, p.405-410, apr. 1998.
- <sup>64</sup> KIMBROUGH, D.E. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 29, n° 1, p. 1-46, 1999.
- <sup>65</sup> BARCELOUX, D.G. Chromium. *Clinical Toxicology*, v. 37, n° 2, p. 173-194, 1999.
- <sup>66</sup> BERNARDES, A.M. Charakterisierung von Galvanikschlamm und Pyrometallurgische Verarbeitung zur Verbesserung ihrer Umweltverträglichkeit. Tese de Doutorado. Fachbereich 06, TU – Berlin, Alemanha. 1997.
- <sup>67</sup> RANKIN, W.J.; BISWAS, A.K. The Nature and Behaviour of Chromium in Stainless Steelmaking Slags. *Minerals Science Engng*, v. 7, n° 2, p. 89-98, apr. 1975.
- <sup>68</sup> MARSTON, H.F.; KNIGHT, D. Determination of Divalent and Hexavalent Chromium in Slags. *Analyst*, v. 102, p. 745-751, oct. 1977.
- <sup>69</sup> RANKIN, W.J.; BISWAS, A.K. The Behaviour of Chromium in Reduced Slag-Metal Systems. *Arch. Eisenhüttenwes*, v. 50, n° 1, jan. 1979.
- <sup>70</sup> COETZER, G.; GIESEKKE, E.W.; GUEST, R.N. Hexavalent Chromium in the Recovery of Ferrochromium from Slag. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 36, n° 4, p. 261-268, 1997.

- 
- <sup>71</sup> CALDER, L.M. Chromium Contamination of Groundwater. *Adv Environ Sci Technol*, v. 20, p. 215-229, 1988.
- <sup>72</sup> Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10007. Amostragem de Resíduos, set. 1987. 8 p.
- <sup>73</sup> AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 16 ed. Washington, 1985.
- <sup>74</sup> DAY, M.; AWADALLA, F.T. Leachability of Lead from Auto Shredder Residues: A Canadian Perspective. *Environmental Technology*, vol. 16, p. 785-793. Canada. 1995.
- <sup>75</sup> LÓPEZ, D. A. R. Eluierung von Bleischlacken. Tese de Doutorado. Fachbereich 06 – TU-Berlin, Alemanha. 1997.
- <sup>76</sup> POON, C. S.; CHEN, Z. Q.; WAI, W. H. The Effect of Flow-through Leaching on the Diffusivity of Heavy Metals in Stabilized/Solidified Wastes. *Journal Hazardous Materials B* 81, p. 179-192, 2001.
- <sup>77</sup> MURRAY, B. M. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press. 406 p. 1994.
- <sup>78</sup> ALMEIDA, M.; FRADE, P.; CAMPANTE, H. Redução do teor de Flúor nos Efluentes Gasosos da Indústria Cerâmica. *Cerâmica Industrial*, p. 7-13, 2001.