

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica
e de Materiais**

PPGEM

**IMOBILIZAÇÃO DO ÍON CROMO ORIUNDO DE CINZAS DA INCINERAÇÃO DE
SERRAGEM DE COURO EM CORPOS CERÂMICOS VITRIFICADOS**

Tania Maria Basegio

TESE PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA

Porto Alegre

2004

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

IMOBILIZAÇÃO DO ÍON CROMO ORIUNDO DE CINZAS DA INCINERAÇÃO DE
SERRAGEM DE COURO EM CORPOS CERÂMICOS VITRIFICADOS

Tania Maria Basegio

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, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

2004

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Co-Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves - UFPEL

Prof. Dr. Diosnel Antonio Rodriguez Lopez - UNISC

Prof. Dr. João Marcos Hohemberger - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

*Dedico ao meu pai (In memorium),
a minha mãe e aos dois amores da minha vida,
meu marido Alexandre Wood e a nossa filhinha
Yhasmir.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann, meu orientador, que tive o prazer de conhecer, e ser orientada, durante o desenvolvimento do mestrado e com quem tenho satisfação de trabalhar desde então. Obrigado pela excelente orientação, ela foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.

A Prof. Dra. Andréa Bernardes, minha co-orientadora, pelo incentivo e disponibilidade sempre que solicitada. Assim como, por ter sempre em mente meu tema, haja visto, o grande número de artigos que me repassou ao longo deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Lacer pela amizade e apoio. Em especial, ao meu amigo “quase doutor” Felipe Berutti com quem sempre dividi minhas angústias e incertezas e, a Eng. Juliane Vicenzi, MSc, que assumiu muitas das minhas tarefas sempre que eu precisei, assim como, foi meu precioso elo de comunicação com o LACER em minhas ausências necessárias, além da diagramação desta tese, meu muito obrigado do fundo do coração.

Entre os colegas e amigos do LACER aproveito para agradecer alguns que tiveram participação especial, principalmente, na etapa final deste trabalho. Aos Eng. Hugo Leonardo, Mônica Jung e Márcio Dias Lima, MSc, pela companhia nos sábados de trabalho no LACER, assim como, pelas caronas até em casa. Ao Eng. Antonio Takimi, MSc, pelas bibliografias e troca de informações. A “quase doutora” Daniela Villanova, pela amizade e apoio em momentos de desabafos. Ao colega Eng. Júlio Pureza, MSc, sempre se prontificando a ajudar. Bem como, aos meus queridos companheiros de sala Marga, Anne, João e José Luis que sempre estiveram prontos a me auxiliar em qualquer dificuldade.

Aos colegas bolsistas de iniciação científica do LACER, pela pronta colaboração sempre que solicitados. Entre estes destacam-se os excelentes bolsistas que estiveram envolvidos diretamente com o desenvolvimento deste trabalho: Andréa Pokorny, hoje aluna de Mestrado, que acompanhou desde o início do trabalho, sempre com muita dedicação. Caroline Hass que também entrou na fase inicial. Ana Caroline que chegou na fase final, entretanto, decisiva. Leonardo Ladeira e Felipe Nobre responsáveis por todas as difrações de raios X, ferramenta

base deste trabalho. Em especial, a Ana Paula Beck Leão que brilhantemente assumiu o controle de todos os testes finais deste trabalho.

Aos Eng. Francis e Luciano do Centro de Microscopia da UFRGS pela agradável companhia nas longas horas de análise microestrutural, assim como, pela dedicação na realização das mesmas. A Lizandra e ao Químico Daniel Scolmeister do Laboratório de Análise dos Solos pelas milhares análises de cromo realizadas.

Aos funcionários e professores do PPGEM que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos pelo apoio e incentivo. Em especial, a minha amiga Cátia Ramos que organizou toda a festa do primeiro ano da minha filhinha, para que eu pudesse ter tranquilidade e tempo para concluir este trabalho.

Enfim, aos meus familiares, meu pai (*In memorium*), meus irmãos, meus sobrinhos e minhas cunhadas, pelo apoio, incentivo e paciência ao longo desta jornada. Em especial, a minha mãe pelas noites e fins de semana em que cuidou de minha filhinha para que eu pudesse estudar. Assim como, ao "Paixão", meu marido, que teve que ter muita paciência nesta fase e, a minha filha Yhasmir pelo carinho apesar das minhas longas horas de ausência, nesta fase final.

A CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE FIGURAS	XI
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	5
4. REVISÃO DA LITERATURA	6
4.1 ETAPAS DA TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO.....	6
4.1.1 <i>Operação de ribeira</i>	6
4.1.2 <i>Curtimento</i>	7
4.1.3 <i>Acabamento</i>	7
4.2 RESÍDUOS DE CURTUME.....	8
4.2.1 <i>Efluentes Líquidos</i>	8
4.2.2 <i>Emissões Atmosféricas</i>	9
4.2.3 <i>Resíduos Sólidos</i>	10
4.2.4 <i>Serragem da Rebaixadeira</i>	13
4.3 CROMO	15
4.3.1 <i>Toxidade do Cromo</i>	21
4.4 VIDRO SODO-CÁLCICO	23
4.5 PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO-ESTABILIZAÇÃO	24
4.5.1 <i>Tipos de Processos</i>	26
4.5.2 <i>Vitrificação como processamento cerâmico utilizando resíduos</i>	27
4.5.3 <i>Mecanismos de Imobilização</i>	28
4.6 AVALIAÇÃO DA IMOBILIZAÇÃO/MOBILIZAÇÃO	33
4.6.1 <i>Lixiviação de Resíduos</i>	34
4.6.2 <i>Mecanismos de lixiviação</i>	39
4.6.3 <i>Ensaio de Lixiviação</i>	43
5. METODOLOGIA	45
5.1 MATÉRIAS- PRIMAS	45
5.1.1 <i>Cinza da serragem de couro curtido ao cromo (CSC)</i>	46
5.1.2 <i>Vidro sodo-cálcico</i>	50

5.1.3	Óxidos puros	51
5.2	PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	53
5.2.1	Formulação e Moagem	53
5.2.2	Prensagem	55
5.2.3	Secagem	55
5.2.4	Queima	55
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS	55
5.3.1	Imobilização/Mobilização do cromo	55
5.3.2	Caracterização Física e Microestrutural	57
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
7.	CONCLUSÕES	100
8.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	102
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
ANEXOS		

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Composição química da serragem do rebaixamento do couro (wet-blue), segundo diferentes fontes.....	13
TABELA 4.2: Resumo das curvas TG/DTA do sistema Na-Cr-O a partir de Sampath <i>et al.</i> (1990).	19
TABELA 4.3 - Reações de $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ com cromitas, segundo Ryabin <i>et al</i> (1995).	20
TABELA 4.4 - Composições típicas de vidros sodo-cálcicos (% em peso).....	23
TABELA 4.5 - Condições de Lixiviação-Solubilização de acordo com as normas NBR 10005, NBR 10006.....	44
TABELA 5.1 - Composição química da CSC da serragem de couro.	47
TABELA 5.2 – Mapeamento por Imagem da CSC dos elementos constatados pela microsonda EDS (Figura 5.6).....	50
TABELA 5.3 – Composição química do vidro sodo-cálcico utilizado como fundente.	51
TABELA 5.4 - Análise granulométrica dos óxidos de pureza <i>pro analyse</i> utilizados. .52	
TABELA 5.5 - Formulações com CSC e vidro sodo-cálcico (% peso).	53
TABELA 5.6 - Formulações com vidro sodo-cálcico e óxidos puros – Cr_2O_3 e óxido complementar (% em peso).	54
TABELA 5.7 - Formulações com CSC, vidro sodo-cálcico e óxido de titânio e óxido de magnésio (% em peso).	54
TABELA 5.8 – Avaliação de emissões gasosas dos corpos cerâmicos 100C, 90V e 5Mg85V nas temperaturas de queima 750°C e 1000°C.....	57
TABELA 6.1 - Fases presentes, determinadas por difração de raios X nos corpos cerâmicos obtidos a partir das diferentes formulações, em função de suas temperaturas de queimas.	66
TABELA 6.2 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico CSC, queimado nas temperaturas de 750°C, 800°C, 950°C e 1000°C: elementos O, Cr e Si.....	67
TABELA 6.3 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 40V, queimado nas temperaturas de 800°C e 1000°C: elementos Na, Cr e O.....	69

TABELA 6.4 - Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 70V, queimado na temperatura de 1000°C: elementos O, Cr e Si.	70
TABELA 6.5 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 80V, queimado na temperatura de 1000°C: elementos O, Cr, Na, Ca e Si.....	71
TABELA 6.6 - Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 90V, queimado na temperatura de 750°C, 800°C, 950°C e 1000°C: elementos Cr, Na e Si.....	73
TABELA 6.7 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 90V, queimado na temperatura de 800°C: elementos Cr, Fe e O.	75
TABELA 6.8 - Fases presentes nos corpos cerâmicos obtidos com as formulações cromo-vidro-óxido.....	79
TABELA 6.9 – Mapeamento por Imagem da amostra 5Cr queimada nas temperaturas de 750°C e 950°C.	80
TABELA 6.10 – Concentração dos íons presentes no lixiviado dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Na, 10Cr5Na e 15Cr5Na, em função da temperatura de queima utilizada.	82
TABELA 6.11 - Lixiviação do vidro sodo-cálcico puro, CSC e Cr ₂ O ₃	84
TABELA 6.12 - Fases presentes nos corpos cerâmicos CSC-vidro-óxido.....	95
TABELA 6.13 - Mapeamento por Imagem da amostra 5Mg85V, queimada na temperatura de 800°C.	99

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4.1 – Etapas da lixiviação (Cohen <i>et al.</i> , 1999).....	35
FIGURA 4.2 – Regime de escoamento do lixiviante: a) lixiviante escoando ao redor do resíduo; b) lixiviante escoando através do resíduo (<i>flow-trough</i>) (Poon <i>et al.</i> , 1999).....	40
FIGURA 4.3 – (a) Representação esquemática da dupla camada elétrica formada a partir da superfície de um sólido, carregada eletricamente em meio aquoso e (b) ilustração da queda de potencial em função da distância observada no interior da camada difusa. A espessura da dupla camada (κ^{-1}) e os potenciais elétricos de superfície (ψ_0), de Stern (ψ_δ) e zeta (ζ) são indicados em (b), assim como o plano de cisalhamento no qual a medida experimental de potencial zeta é obtida.	41
FIGURA 5.1 – Fluxograma metodológico do procedimento experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho.	45
FIGURA 5.2 – Micrografia por microscopia ótica de luz refletida da amostra de CSC (500x).	46
FIGURA 5.3 – Análise mineralógica (difração de raios X) da CSC.....	47
FIGURA 5.4 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da CSC.....	48
FIGURA 5.5 – Distribuição granulométrica da CSC.	49
FIGURA 5.6 – Análise por microsonda EDS da CSC (mesma região amostrada da Tabela 5.2).	49
FIGURA 5.7 – Distribuição granulométrica do vidro após moagem de 24 horas.....	51
FIGURA 5.8 – Distribuição granulométrica dos seguintes óxidos: a) Cr_2O_3 ; b) MgO ; c) TiO_2 ; d) CaO e e) Na_2O	52
FIGURA 5.9 – Fluxograma da preparação e obtenção dos corpos cerâmicos.....	53
FIGURA 5.10 – Aparato utilizado para a avaliação das emissões emanadas durante o processo de queima.	57
FIGURA 6.1 – Concentração de cromo total no lixiviado, em função da temperatura de queima utilizada e do percentual de vidro adicionado em formulações com CSC.	60

FIGURA 6.2 – Concentração corrigida de cromo total no lixiviado, em função da temperatura de queima utilizada e do percentual de vidro adicionado em formulações com CSC.	61
FIGURA 6.3 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 100C; 40V; 70V; 80V e 90V.	62
FIGURA 6.4 – Micrografia dos corpos cerâmicos das formulações 40V, 70V, 80V e 90V queimados a temperatura de 1000°C.....	63
FIGURA 6.5 – Diagrama de estabilidade para o sistema envolvido na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir da formulação 40V.....	68
FIGURA 6.6 – Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 90V com a temperatura de queima crescente.	74
FIGURA 6.7 – Concentração de cromo total lixiviado dos corpos cerâmicos obtidos a partir da formulação 5Cr (5% de Cr_2O_3 + 95 % de vidro), em função da temperatura de queima utilizada.	76
FIGURA 6.8 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) dos corpos cerâmicos obtidos a partir da formulação 5Cr (5% de Cr_2O_3 + 95% de vidro), em diferentes temperaturas de queima.....	77
FIGURA 6.9 – Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 5Cr com a temperatura de queima crescente.	78
FIGURA 6.10 – Concentração de cromo total lixiviado dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Na, 10Cr5Na, 15Cr5Na e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.....	81
FIGURA 6.11– Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Na,10Cr5Na, 15Cr5Na e 5Cr.....	82
FIGURA 6.12 – Concentração dos íons presentes no lixiviado dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima das seguintes formulações: 750°C(A=15Cr5Na; B=10Cr5Na;C= 5Cr5Na); 800°C (D=15Cr5Na; E=10Cr5Na;F= 5Cr5Na); 950°C(G=15Cr5Na; H=10Cr5Na; I= 5Cr5Na).	83

FIGURA 6.13 – Concentração corrigida de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Ca, 10Cr5Ca, 15Cr5Ca e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.....	85
FIGURA 6.14 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Ca, 5Cr10Ca, 5Cr15Ca, incluindo 5Cr.....	86
FIGURA 6.15– Concentração corrigida de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Ti, 10Cr5Ti, 15Cr5Ti e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.....	87
FIGURA 6.16– Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Ti, 10Cr5Ti, 15Cr5Ti e 5Cr.....	88
FIGURA 6.17 - Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Mg, 10Cr5Mg, 15Cr5Mg e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.....	89
FIGURA 6.18 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Ti, 10Cr5Ti e 15Cr5Ti.....	90
FIGURA 6.19 – Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr, 5Cr5Na e 5Cr5Ca, 5Cr5Ti e 5Cr5Mg em função da temperatura de queima.....	91
FIGURA 6.20 - Concentração corrigida de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 100C, 5Ti35V, 5Ti65V, 5Ti75V e 5Ti85V, em função da temperatura de queima utilizada.....	92
FIGURA 6.21 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das formulações: 100C; 5Ti35V; 5Ti65V; 5Ti75V; 5Ti85V.....	93
FIGURA 6.22 – Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 5Ti85V com temperaturas de queima crescente.....	94
FIGURA 6.23 – Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações vidro-CSC com adição de 5% de MgO, em função da temperatura de queima utilizada.....	96

Figura 6.24 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das amostras vidro-CSC com adição de 5% de MgO.....	96
FIGURA 6.25– Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 5Mg85V, indicando-se a temperatura de queima utilizada.....	97
FIGURA 6.26 - Concentração de cromo total lixiviado em função do percentual de MgO adicionado (à custa do teor de vidro) na amostra com 10% de CSC, queimada a 1000°C.....	98

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal investigar o processo de imobilização do íon cromo, oriundo da cinza de incineração da serragem de couro curtido ao cromo (CSC), em corpos cerâmicos vitrificados.

Para tanto, foram desenvolvidas formulações com adição de vidro sodo-cálcico a CSC, que foram submetidas a diferentes temperaturas de queima. Para o aprofundamento da investigação dos fenômenos atuantes no processo de imobilização do íon cromo, foram formuladas massas cerâmicas com a adição de óxidos puros de Na_2O , TiO_2 , MgO e CaO , à composição CSC e vidro sodo-cálcico. As massas cerâmicas foram conformadas por prensagem uni-axial de duplo efeito e queimadas em forno elétrico tipo mufla, nas temperaturas de 750, 800, 950 e 1000°C. Posteriormente, foram caracterizadas quanto às propriedades físicas e composição mineralógica, bem como, avaliadas quanto à imobilização do cromo através de ensaios de lixiviação, segundo a Norma NBR 10.005. O controle de fases formadas resultante do processamento cerâmico foi investigado com o auxílio de difração de raios X e mapeamento por microsonda EDS.

Os resultados obtidos indicam que é possível obter a imobilização do íon cromo da CSC, de acordo com o limite máximo estabelecido pela NBR 10.004 (5mg/L), utilizando vidro e agentes de vitrificação/densificação, como o óxido de titânio e óxido de magnésio.

Quanto mais elevada a temperatura de queima, mais efetiva foi a imobilização de cromo nos corpos cerâmicos investigados. O aumento da temperatura de queima diminui a porosidade aberta, via formação de fase vítrea, levando desse modo a uma diminuição da lixiviação do cromo. No entanto, a adição somente de vidro a CSC aumentou a lixiviação do cromo dos corpos cerâmicos, embora sempre menor para temperaturas de queima crescentes. Deve-se isso, ao aumento de fases lixiviáveis, como cromatos de sódio, a partir da reação do sódio, do vidro sodo-cálcico e do cromo da CSC. Os corpos cerâmicos que apresentaram a fase cromato de sódio, apresentaram deficiente imobilização do íon cromo, em todas as formulações investigadas.

ABSTRACT

This work investigates the immobilization of Chromium ion in ceramic bodies produced from ashes generated in the incineration of tannery sludge containing Chromium (CSC) and using waste of sodo-calcique glass as raw material.

The raw materials, tannery sludge and sodo-calcique glass, were mixed together in different proportions. In order to investigate the phenomena, which act in the Chromium ion immobilization process, pure oxides - Na_2O , TiO_2 , MgO and CaO – were mixed with sodo-calcique glass or added to ceramic mixes with CSC and sodo-calcique glass. These samples were conformed by pressing and fired in electrical furnace, at temperatures of 750, 800, 950 and 1000°C. The ceramic bodies were evaluated by physical properties and mineralogical composition by x-ray diffraction and EDS mapping. The Chromium immobilization was characterized by leaching tests according Brazilian regulations (NBR 10005).

The results indicated the possibility to immobilize the ion Chromium, under the maximum limit indicated in NBR 10004 (5 mg/L), by means of incorporation of glass and glazing/densification agents such as Titanium and Magnesium oxides.

The more high firing temperature, the more effective was the Chromium immobilization in the ceramic bodies investigated. The raising of firing temperature diminishes the open porosity, by glass phase formation, leading to a lower content of Chromium in the leaching water. However, adding only glass to the CSC the content of Chromium in the leaching water has risen, even decreasing by raising temperatures. This occurs because there are more leaching phases, such as, sodium chromates, originated from sodo-calcique glass and CSC. All investigated ceramic bodies containing sodium chromate were defective to immobilize the Chromium ion.

1. INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento industrial do último século impulsionou o crescimento dos problemas ambientais, surgindo, dessa forma, a necessidade de controlar os níveis de poluição emitidos pelos diferentes seguimentos industriais. As indústrias foram levadas a adotar diversas medidas de tratamento de resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados no processo de produção, apesar de verem muitas vezes a preservação do meio ambiente apenas como custo adicional ao processo produtivo.

Atualmente, existe uma maior consciência ecológica, além de uma maior fiscalização por parte dos órgãos ambientais, não sendo mais permitido exportar poluição, via transferência de tecnologia poluidora, ou via produtos ecologicamente agressivos. É nesse sentido, e com tal percepção, que as indústrias buscam controlar e reduzir os impactos do meio ambiente através do desenvolvimento de tecnologias apropriadas para eliminar e/ou tratar os resíduos industriais, a fim de minimizar os riscos ao meio ambiente e ao homem.

No Brasil, especialmente no Rio Grande do Sul, um dos setores que apresentam graves problemas em relação à geração e disposição de resíduos é a indústria do couro. O processamento do couro é responsável por uma grande quantidade de resíduos. Em torno de 40-50% da matéria-prima inicial é liberada pelos curtumes sob forma de resíduos líquidos e sólidos. Dentre estes, atualmente, o que maior problema acarreta é a serragem da rebaixadeira, oriunda da etapa de acabamento, em particular, da operação de rebaixamento que tem a função de uniformizar a espessura do couro.

Conforme informações obtidas junto a curtumes do Vale dos Sinos no Rio Grande do Sul, a quantidade de serragem gerada é de 4 a 8 Kg/couro, dependendo da finalidade a que se destina o mesmo. Logo, apenas um curtume que processe 1500 couros/dia (média dos grandes curtumes) gera no mínimo 6t/dia de serragem. Considerando-se que no Brasil existem aproximadamente 420 curtumes, destes 140 no Rio Grande do Sul, a quantidade de resíduo gerada é bastante expressiva.

O método de curtimento utilizado por aproximadamente 90% dos curtumes brasileiros é o tratamento com sais de cromo, gerando-se resíduos com a presença

deste elemento. Estes resíduos, de acordo com a norma brasileira NBR 10.004, são classificados como Resíduos Classe I - Perigosos, necessitando serem convenientemente tratados ou depositados adequadamente. No entanto, grande parte destes resíduos com cromo é depositada em aterros clandestinos a céu aberto, poluindo águas superficiais e subterrâneas, contaminando-as a ponto de inutilizá-las para o consumo de pessoas e animais.

Existem vários estudos na tentativa de substituir o cromo utilizado no curtimento, como, por exemplo, o curtimento ao vegetal, na tentativa de minimizar os problemas causados pelos resíduos com cromo. Entretanto, até o presente momento, não se encontrou nenhum curtente que proporcione aos couros as excelentes propriedades físico-químicas conferidas pelos sais de cromo.

Diante deste contexto, levando em conta a natureza do resíduo e a grande quantidade gerada, evidencia-se a necessidade de buscar alternativas para a destinação e/ou aplicação deste resíduo.

A reciclagem destaca-se como excelente alternativa. Além de evitar a contaminação do solo e lençóis freáticos, conta com as seguintes vantagens: não apresenta os custos da disposição controlada de resíduos, proporciona a conservação de recursos naturais e ainda possibilita a produção de produtos ao mais baixo custo.

A combustão em leito fluidizado, desde que devidamente otimizada e controlada, vem sendo apontada como uma rota para o tratamento e reciclagem deste tipo de resíduo, pois além de reduzir em 90-95% a quantidade do mesmo, fornece uma cinza rica em óxido de cromo que pode ser utilizada como matéria-prima por diferentes segmentos industriais. Em contrapartida, a presença de cromo na cinza torna-a um resíduo perigoso, o que induz a necessidade de uma ampla avaliação ambiental, tanto no processamento como no produto final obtido com a adição da mesma.

A cinza resultante da queima da serragem de couro (CSC) vem sendo objeto de estudos objetivando seu uso sem impactar o meio-ambiente. A imobilização em matrizes cimentícias tem experimentado uma crescente oposição em muitos países da Comunidade Européia, em função da estabilidade dos materiais cimentícios não estar definitivamente comprovada e, também, porque o volume da mistura com o cimento é bem maior do que o do resíduo, reduzindo desta forma a capacidade dos

aterros e, finalmente, a mistura cimento com resíduos perigosos não é reutilizável na indústria da construção.

A imobilização da CSC, rica em cromo, incorporando-a em vidros ou cerâmicos apresenta um especial atractivo. As tecnologias de vidros e cerâmicos são consideradas potencialmente interessantes para imobilização de resíduos perigosos uma vez que reteriam metais pesados em uma matriz estável com uma consistente redução de volume e que são capazes de converter composições químicas complexas em materiais úteis com potencial de aproveitamento no mercado. Além disso, as quantidades geradas de CSC seriam compatíveis com a quantidade de matéria-prima processada na produção de materiais cerâmicos para uso, por exemplo, na construção civil.

Entretanto, o uso de um resíduo como matéria-prima secundária na formulação de uma massa cerâmica traz, como principal preocupação, a questão de sua imobilização no interior do corpo cerâmico, após as transformações ocorridas durante o processamento cerâmico. O transporte de contaminantes presentes no resíduo do interior do corpo cerâmico ao meio-ambiente depende da sua capacidade de ser lixiviado pela água.

Assim, este trabalho visa investigar a imobilização do íon cromo, oriundo da CSC, em massas cerâmicas, a partir da formação de fase vítrea, contribuindo, desta forma, na busca de uma destinação para os resíduos sólidos da indústria do couro, na tentativa de minimizar o impacto ambiental causado pelos mesmos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar o processo de imobilização do íon cromo, oriundo da CSC, em corpos cerâmicos vitrificados.

Para a obtenção do objetivo proposto, será necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

- i) Formular massas cerâmicas, aptas ao processamento cerâmico, utilizando basicamente CSC e vidro sodo-cálcico, bem como vidro sodo-cálcico e óxidos puros, controlando a relação entre óxido de cromo e outros óxidos reagentes com a fase vítrea.
- ii) Obter corpos cerâmicos a partir da definição de curvas de queima visando a vitrificação do produto final.
- iii) Caracterizar os corpos cerâmicos após queima quanto às propriedades físicas e fases mineralógicas formadas.
- iv) Avaliar a imobilização do íon cromo nas formulações considerando as diferentes curvas de queima, através de ensaios de lixiviação.
- v) Relacionar os resultados dos ensaios de lixiviação com o processamento cerâmico e com a microestrutura resultante dos corpos cerâmicos obtidos.
- vi) Definir os fatores que concorrem para imobilização/mobilização do íon cromo nos corpos cerâmicos vitrificados.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto a sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

- i) A cinza utilizada é referente a uma amostragem pontual, tanto quanto à empresa geradora como às condições de queima a que foi submetida a serragem de couro, podendo então variar quanto à sua composição química, mineralógica e granulométrica.
- ii) A conformação dos corpos cerâmicos foi feita por prensagem uni-axial. A utilização de outros processos de conformação pode acarretar em modificações na densificação e formação da microestrutura dos mesmos. Em consequência, variações na imobilização do cromo podem ocorrer:
- iii) O processo de queima utilizado, forno elétrico tipo mufla, difere dos fornos utilizados em escala industrial, quanto à dimensão, tipo de combustível e gradientes de temperatura.
- iv) A curva de queima utilizada foi definida em pré-testes de laboratório tendo como critério de definição fatores outros do que os utilizados em escala industrial, como produtividade, consumo de energia, movimentação da carga, entre outros.
- v) A imobilização do íon cromo foi avaliada através de ensaios de lixiviação de acordo com a norma NBR 10.005, utilizando, portanto meio ácido para a lixívia dos corpos cerâmicos investigados.
- vi) O ensaio de lixiviação foi realizado em um equipamento utilizando uma alta rotação, o que levou, em alguns casos, a cominuição parcial dos corpos cerâmicos; propiciando um aumento da área superficial, e assim, influenciando na lixiviação do íon cromo. O uso de equipamentos com rotação diferente pode, portanto, fornecer outros resultados de lixiviação.

4. REVISÃO DA LITERATURA

4.1 ETAPAS DA TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO

A transformação da pele em couro pode ser descrita em três grandes etapas: operação de ribeira, curtimento e acabamento, sendo a etapa de acabamento a responsável pela geração do resíduo de interesse neste estudo.

4.1.1 Operação de ribeira

Esta é a etapa em que ocorre a eliminação de todas as substâncias não necessárias à constituição do couro.

De acordo com Hoinack *et al.* (1994), esta etapa inicia com o remolho, onde a pele é lavada e re-hidratada até atingir um teor entre 60 e 70% de água. Esta lavagem é necessária porque a grande maioria das peles chega em um estágio de desidratação avançado, devido ao sal utilizado para sua conservação.

Posteriormente, as peles passam ao pré-descarne para eliminação dos restos de carne ou gorduras aderidas à pele (carnaça). As peles já descarnadas são submetidas a um banho com cal e sulfeto ou, ainda, a minerais e enzimas na etapa denominada depilação-caleiro que tem como objetivo eliminar os pêlos e intumescer as fibras (inchar a pele) para facilitar a divisão.

A seguir, é realizada a operação de descarne, onde a zona carnal é submetida à ação mecânica de descarne para que sejam eliminados os resíduos de gordura ou apêndices que ainda estiverem aderidos à estrutura.

Na etapa seguinte, é feita a operação de divisão, que é realizada em máquinas especiais com a finalidade de separar a pele em duas camadas: a camada superior, denominada flor, e a camada inferior, denominada crosta ou raspa.

Estas camadas são imediatamente submetidas à lavagem com água e à desengalgação com sais amoniacais, bissulfeto de sódio ou ácidos fracos. O objetivo é eliminar as substâncias alcalinas presentes e indesejáveis à pele, pois a presença das mesmas deixa o couro firme e duro sem toque agradável.

Neste mesmo banho, normalmente, também é realizada a purga, que consiste em um processo de limpeza da estrutura fibrosa pela ação enzimática, fator

determinante para produção de couros com características especiais, tais como: maciez, flexibilidade e leveza, sendo esta etapa, por exemplo, desnecessária a fabricação de couros para solas.

Dando prosseguimento ao processo, as peles são submetidas a um banho, que visa basicamente preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes. Conforme Class e Maia (1994), este banho é composto de 6 a 10% de NaCl; 1,0 a 1,5% de H₂SO₄ e 60 a 100% de H₂O, sempre em relação à massa das peles no processo; alternativamente, pode-se empregar também 0,5 a 1,0% de ácido fórmico.

4.1.2 Curtimento

Nesta etapa, as peles são transformadas em material estável e imputrescível e passam a ser chamada de couro.

Segundo Hoinacki (1994), é relativamente pequeno o número de substâncias capazes de agir como curtentes. Os produtos mais utilizados como curtentes são os produtos inorgânicos (curtentes minerais, tais como: sais de cromo; de zircônio; de alumínio e de ferro) e os produtos orgânicos (taninos vegetais, sintéticos, aldeídos e parafinas sulfocloradas).

Conforme Hoinacki (1994), um dos couros mais estáveis é o couro curtido com sais de cromo, daí sua grande utilização. A partir do curtimento ao cromo, podem ser obtidos couros para as mais diversas finalidades devido às propriedades de maciez e flexibilidade que este curtente lhes confere.

O curtimento com taninos é, de modo geral, usado para obtenção de couros pesados, como couros industriais e solas.

4.1.3 Acabamento

É a etapa que confere as características finais necessárias ao couro, de acordo com a sua aplicação.

Inicialmente os couros são submetidos ao enxugamento, que visa eliminar o excesso de água, para que sua espessura possa ser igualada. Posteriormente, segue uma série de operações que podem ser sintetizadas basicamente em neutralização, tingimento, engraxe, secagem e acabamento propriamente dito.

A uniformização da espessura do couro é realizada por máquinas de rebaixar na operação denominada rebaixamento. Desta operação é que resulta o resíduo objeto deste estudo, a serragem da rebaixadeira.

4.2 RESÍDUOS DE CURTUME

A poluição causada pelos curtumes difere de um para outro, devido às diferenças nas técnicas operacionais, nos equipamentos, na origem da matéria-prima, insumos químicos utilizados e produtos finais obtidos.

4.2.1 Efluentes Líquidos

Rohr (1983) aponta os efluentes líquidos como grandes promotores de poluição ambiental devido ao seu lançamento, sem prévio tratamento, em cursos de água, como rios, arroios e riachos, gerando uma poluição hídrica de graves proporções.

No entanto, Dexheimer (1992) relega aos resíduos sólidos o principal problema atual dos curtumes, visto que as técnicas de tratamento dos efluentes líquidos já são de domínio dos curtidores, os parâmetros de controle são bem definidos e normatizados por portarias e decretos leis. Porém, para os resíduos sólidos, os parâmetros são estipulados de acordo com o tipo de resíduo, apresentando dessa forma resultados somente a longo prazo.

Os curtumes gaúchos, em sua grande maioria, utilizam sulfeto de cálcio para depilação e sais de cromo para o curtimento, que quando lançados ao meio ambiente o agridem violentamente. A redução dos elementos tóxicos nos efluentes líquido pode ser obtida através de um tratamento preventivo ou através do tratamento fim de tubo dos efluentes líquidos.

O tratamento preventivo, propriamente dito, objetiva reduzir os sulfetos do caleiro, os sais de cromo do banho de curtimento e, a quantidade de água para que diminua o volume dos efluentes. O tratamento dos efluentes visa a maior redução da carga poluidora. Geralmente, é realizado em três estágios: primário, secundário e terciário.

O tratamento primário compreende: a homogeneização dos efluentes, adição de coagulantes e floculantes, decantação e secagem do iodo. A redução da demanda de oxigênio (DQO e DBO) do efluente decantado corresponde ao

tratamento secundário e pode ser realizado através de processos químicos e biológicos.

Segundo Rohr (1983), o tratamento terciário compreende processos avançados, como osmose inversa, eletrodialise, e filtração coagulação. O tratamento terciário é bastante eficiente, reduzindo até 99% do material em suspensão.

Os parâmetros utilizados no RS para análise de efluentes líquidos são: demanda bioquímica de oxigênio (DBO5), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos em suspensão, óleos e graxas, fenóis, pH, cromo total. Conforme Class e Maia (1994), devido ao alto índice de poluentes acumulados pelas tecnologias tradicionais de processamento de couro, novas tecnologias têm sido objeto de estudo por parte das indústrias fornecedoras de equipamentos e insumos para curtumes.

4.2.2 Emissões Atmosféricas

Dos resíduos gerados pelas indústrias de curtume, as emissões atmosféricas são as menos problemáticas, pois as concentrações dos elementos poluentes raramente ultrapassam os limites de tolerância permitidos pelos órgãos ambientais. Class e Maia (1994) apontam como fontes de contaminação atmosférica dos curtumes o processo industrial e o sistema depurador de resíduos.

Os focos de geração de emissões atmosféricas no processo industrial começam na armazenagem das peles, onde ocorre um desprendimento de amônia, proveniente da decomposição de parte da proteína das peles estocadas.

Nas etapas subseqüentes pode ocorrer a emissão de poluentes atmosféricos, tais como: gás sulfídrico (H_2S); subprodutos aminados, substâncias orgânicas voláteis, provenientes dos solventes orgânicos empregados no acabamento; partículas de água em suspensão e material particulado sólido em suspensão, oriundos das operações de rebaixamento, lixamento e desempenamento.

Segundo Class e Maia (1994), no sistema depurador pode-se identificar quatro fontes geradoras de emissões atmosféricas: o tratamento de efluentes em fase predominantemente líquidas, a secagem (desidratação e disposição final do lodo), a área de estocagem da carnaça e na preparação de soluções utilizadas no tratamento dos efluentes líquidos.

4.2.3 Resíduos Sólidos

Conforme Ruppenthal (1992), o problema da destinação do resíduo sólido é mundial, tendo em vista sua grande quantidade e por não receber a devida atenção em relação ao seu potencial poluidor. O que não ocorre com os efluentes líquidos e as emissões atmosféricas, pois em qualquer parte do mundo o empresário curtidor é pressionado por órgãos controladores oficiais a tratar seus efluentes líquidos, uma vez que o aspecto visual de um rio, por exemplo, tem forte impacto sobre qualquer observador. O mesmo acontece com as emissões atmosféricas de particulados e solventes, comprometendo a qualidade do ar nas áreas vizinhas à indústria.

No que se refere aos efluentes líquidos, se algum curso de água for momentaneamente atingido, em alguns anos a vida aquática estará restabelecida devido à sua capacidade autodepuradora. Quanto às emissões atmosféricas, a contaminação do meio ambiente cessará tão logo as atividades poluidoras deixem de existir.

Portanto, o grande problema da indústria coureira é realmente o resíduo sólido. Parte dos resíduos são dispostos em aterros de resíduos industriais perigosos. Porém, em sua grande maioria, são jogados em depósitos clandestinos a céu aberto, onde permanecerá com potencial nocivo por muito tempo.

Estes efeitos, causados pela disposição inadequada do resíduo sólido, vão desde a contaminação atmosférica, gerada por gases oriundos da matéria orgânica em decomposição, à poluição de águas superficiais e subterrâneas, contaminando-as a ponto de inutilizá-las para consumo de pessoas e animais.

De acordo com Springer e Lucchese (1982), cerca de 50% da pele inicial abandona o curtume como resíduo sólido. Este fato reforça a importância de buscar alternativas para a aplicação dos mesmos, visto que ainda hoje esta situação permanece.

Os resíduos sólidos provenientes do processamento do couro podem ser classificados ainda como resíduos sólidos não curtidos e resíduos sólidos curtidos.

4.2.3.1 Resíduos sólidos não curtidos

Denomina-se resíduo sólido não curtido todo resíduo proveniente de operações anteriores ao curtimento. Os principais resíduos não curtidos são: aparas não caleadas, carnaça, aparas e raspas caleadas.

A pele ainda *in natura*, antes do remolho, é recortada gerando as aparas não caleadas, resíduo de volume inexpressivo, sendo, então, adicionado às aparas caleadas para receber algum destino.

A carnaça, no entanto, de acordo com Rohr (1983), apresenta um grande volume, representando cerca de 20% do peso da pele caleirada. A carnaça origina-se da parte interna das peles (restos de carne e gordura), que não interessam ao curtimento. É obtida através das operações de pré-descarne e descarne, sendo a carnaça obtida no pré-descarne de melhor qualidade para utilizações posteriores, pois é isenta de sulfetos e cálcio, que são adicionados no caleiro, etapa anterior ao descarne.

A composição química da carnaça, independente de ser do pré-descarne ou do descarne, é basicamente a mesma. O teor de água de ambas é bastante alto, em torno de 80%.

Conforme Class e Maia (1994), em base seca e em peso, a carnaça do pré-descarne contém 50% de proteínas, 35% de matéria graxa e 15% de matéria mineral e a do descarne apresenta 45% de proteínas, 30% de matéria graxa e 25% de matéria mineral.

Com base na composição química da carnaça, verifica-se muitas possibilidades de aplicação da mesma. Por exemplo, matéria-prima de graxa industrial, substância de engraxe de couros, fabricação de sabões, fabricação de farinhas e de ração para alimentação animal. É importante salientar que quando da utilização da carnaça do descarne na fabricação de farinhas e rações para animais é necessário realizar a oxidação do sulfeto com peróxido de hidrogênio e a descalcinação (na utilização do sebo resultante da fabricação de sabões).

As aparas caleadas ou aparas da descarnadeira são recortes da pele animal (testa, cabeça, garras, rabo, rebarbas de carnaça) já submetidas às operações de depilação e caleiro. Conforme Dietrich *et al.* (1979), representam entre 7 e 8% do peso total da pele caleirada e sua constituição básica é de 75% água, 21%

proteínas, 3% inorgânicos e 1% graxas, apresentando portanto grandes possibilidades de utilização juntamente com as raspas caleadas geradas na operação de divisão, uma vez que pouco diferem quanto à composição e conjuntamente representam entre 17 e 19% do peso total da pele caleada .

As aparas caleadas encontram aplicação na fabricação de artigos médicos e farmacêuticos, como pomadas e substâncias cicatrizantes. Baseado em dados da *American Public Health Association* (1989), após um tratamento físico-químico das aparas e raspas caleadas, é possível obter um produto especialmente utilizado em enxertos, pele artificial e outros usos cirúrgicos.

Outras aplicações das aparas caleadas bastante conhecidas são: fabricação de gelatina, fabricação de invólucros comestíveis para indústria de embutido, fabricação de produtos para a alimentação canina e fabricação de ligantes para produtos de acabamento de couros. De acordo com Class e Maia (1994), as aparas caleadas, via de regra, são totalmente absorvidas pela indústria de gelatinas e na fabricação de colas de origem animal.

4.2.3.2 Resíduos sólidos curtidos

Resíduos sólidos curtidos são provenientes das operações de rebaixe, lixamento e recorte em estágio final: serragem da rebaixadeira, pó da lixadeira e aparas de couro. Atualmente são os resíduos que acarretam maior problema aos curtumes brasileiros em função do seu volume e da presença de cromo.

O resíduo curtido que maior volume apresenta é a serragem da rebaixadeira, responsável por 90% dos resíduos sólidos curtidos, sendo os 10% restantes divididos entre aparas e pó da lixadeira.

A serragem, devido ao seu baixo peso específico, ocupa grande volume, tornando muito difícil seu transporte e disposição final, além de prejudicar imensamente o meio ambiente quando curtida ao cromo e disposta inadequadamente. Devido a esta realidade, nos últimos anos o número de pesquisas visando o aproveitamento deste resíduo cresceu significativamente, mas ainda não foi encontrada uma solução satisfatória para este problema.

O resíduo sólido curtido pode ser utilizado *in natura* ou após um descurtimento prévio, o que provavelmente inviabilizará a aplicação do mesmo, devido ao custo do processo e dificuldades para extração total das substâncias

curtentes. Entre suas aplicações, como matéria-prima reciclada, após descurtimento prévio, tem-se cola, gelatina e ração animal. Sem descurtimento prévio, encontra aplicação na fabricação de artigos pequenos como luvas (de aparas), solas, palmilhas, compensados de couro (paredes divisórias), ingrediente na fabricação de papelão, e carga para indústria de papelão, entre outros.

4.2.4 Serragem da Rebaixadeira

A serragem da rebaixadeira origina-se na etapa do acabamento, em específico no rebaixamento. Esta operação é realizada por máquinas especiais, constituídas de cilindros com navalhas em disposição helicoidal. Metade de sua extensão contém uma lâmina com inclinação para direita e a outra para esquerda.

O couro é colocado na máquina com seu lado carnal em contato com o cilindro de navalhas, o qual gira, homogeneizando desta forma a espessura do couro. A máquina possui um dispositivo regulador de espessura que permite obter o efeito desejado, de acordo com a aplicação a que se destina o couro.

A Tabela 4.1 apresenta dados da literatura referentes à composição química da serragem de couro curtido ao cromo, armazenado sem secagem prévia, denominado *wet-blue*.

TABELA 4.1 - Composição química da serragem do rebaixamento do couro (*wet-blue*), segundo diferentes fontes.

Valores Médios	Okamura	Farias	Serrano
Umidade	39, 2%	----	-----
Cinzas	5, 6%	----	----
Cr ₂ O ₃	3, 6%	5, 74%	3, 6%
Teor de gordura	2, 4%	----	0, 5%
pH	3, 2	----	3, 4
Sulfato	----	5, 51%	----
Sólidos totais	----	43, 73%	----
Proteínas	86, 4%	84, 6%	----

Fonte: SOARES (1996) *apud* BASEGIO (1997).

A serragem da rebaixadeira cromada, de acordo com a norma brasileira NBR -10004, faz parte do grupo de Resíduos Classe I - Perigosos, assim classificados porque, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem causar riscos à saúde pública,

provocando ou contribuindo para o aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou por apresentar efeitos nocivos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de maneira inadequada.

Conforme informações obtidas junto a curtumes do Vale dos Sinos, RS, a quantidade média de serragem da rebaixadeira por couro é de 4 kg/couro, podendo chegar até 8 kg/couro, dependendo da finalidade a que se destina o couro.

Logo, em um curtume que processe 1500 peles/dia, são geradas no mínimo 6 ton/dia de serragem da rebaixadeira. Considerando que o Brasil tem cerca de 420 curtumes, 140 deles no RS, o volume de serragem é bastante expressivo.

Há bastante tempo busca-se uma solução para a problemática do resíduo serragem da rebaixadeira e até o momento não se encontrou a solução ideal. Conforme Ruperthal (1992), duas alternativas bastante polêmicas são os aterros de resíduos industriais perigosos (ARIPs) e a incineração.

Em relação aos ARIPs, existem muitas opiniões desfavoráveis devido ao espaço ocupado e à necessidade de monitoramento constante do lençol freático, além da impossibilidade de futuros uso das áreas utilizadas. De fato, os ARIPs serviriam apenas para retardar o problema, pois apenas acumulam o resíduo. Portanto, os ARIPs não podem servir como uma solução final para a problemática do resíduo sólido, e sim como uma solução provisória, enquanto alternativas mais viáveis sejam estudadas e aprovadas pelos órgãos ambientais.

4.2.4.1 Incineração

A incineração é um método de tratamento de resíduo, que utiliza a decomposição térmica via oxidação com o objetivo de tornar o resíduo menos volumoso, menos tóxico ou atóxico, ou ainda eliminá-lo, em alguns casos. A incineração é provavelmente a melhor solução para os problemas ambientais ocasionados pela deposição inadequada no solo de materiais tóxicos não degradáveis, altamente persistentes e daqueles não passíveis de disposição no solo (Rocca *et al.*, 1993).

O processo de incineração é o tratamento apropriado para os países com alta densidade populacional e espaço para a disposição limitado. Seus objetivos, segundo Barbieri *et al.* (2000), são:

- i) Redução do volume e massa do resíduo para economizar o escasso e caro espaço para disposição;
- ii) Completa destruição da matéria orgânica;
- iii) Desintoxicação dos poluentes inorgânicos presentes nos resíduos;
- iv) Geração de energia térmica.

A incineração reduz em torno de 90% os resíduos sólidos, entretanto, ainda produz significativa quantidade de resíduos do incinerador, cinzas, que precisam ser cuidadosamente gerenciadas. Logo, como estratégia de reaproveitamento e/ou recuperação, a reciclagem destes materiais é de fundamental importância (Cheeseman *et al.*, 2003).

Em alguns países da Europa como os Países Baixos, Dinamarca, Alemanha e França, a reciclagem de cinzas é rotineiramente praticada como matéria-prima para materiais utilizados na construção civil (Wooley *et al.*, 2001; Chang *et al.*, 1999). Entretanto, cuidados devem ser tomados para a incineração de resíduos não causar problemas ambientais, no tocante às emissões gasosas, durante o processo.

Na incineração, em temperaturas de 900°C a 1000°C, alguns elementos volatilizam. A eficiência do processo e o tipo de incinerador influenciam na liberação dos voláteis para o meio ambiente. A incineração, desde que devidamente otimizada e monitorada, parece ser a solução ideal para os resíduos sólidos com cromo da indústria coureira, face à grande quantidade gerada e a periculosidade dos mesmos (Pavasari, 2000).

A composição química das cinzas resultantes do processo de incineração está diretamente relacionada à composição inicial do resíduo incinerado (Cheeseman *et al.*, 2003). A incineração dos resíduos de couro com cromo tende a fornecer cinza rica em óxido de cromo que pode ser utilizada por diferentes segmentos industriais.

4.3 CROMO

O cromo é encontrado na natureza apenas na forma combinada, e não como cromo elementar. Foi descoberto em 1797, na Sibéria pelo químico francês Louis Vauquelin, no mineral crocoita ou crocoisa, $PbCrO_4$, tendo sido isolado no ano seguinte, através da redução de CrO_3 com carvão vegetal em altas temperaturas.

Em 1798, na Rússia, Tobias Lowitz e Martin Heinrich Klaproth encontraram cromo no mineral cromita, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, sendo até hoje a principal fonte mineral e comercial de cromo, uma vez que a crocoita não é suficientemente abundante para ter algum valor comercial.

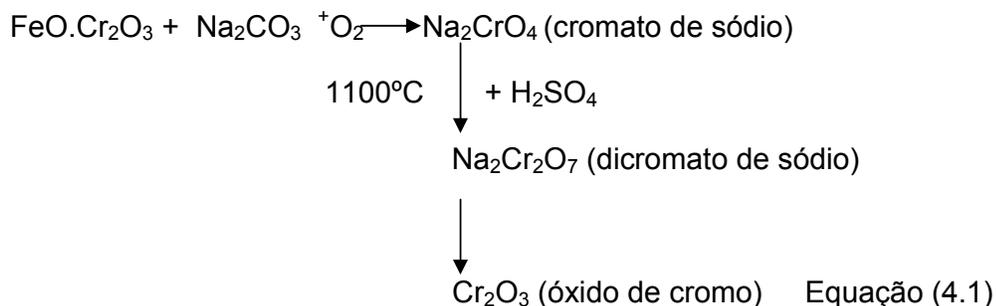
Os principais usos do cromo estão, em nível industrial, relacionados com a resistência à corrosão, sendo empregados em ligas metálicas (por exemplo, no aço inoxidável), tintas anti-corrosivas, nas operações de cromagem (ácido crômico) e na impregnação de madeiras (sais diversos). O cromo é também utilizado como constituinte de certos pigmentos verdes, amarelos, alaranjados e vermelhos. Também na forma dos cromatos $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tem aplicações como mordentes para fixação de tintas. Devido às suas qualidades de refratariedade, a cromita é utilizada na fabricação de tijolos para revestimento de fornos metalúrgico. Os tijolos são fabricados geralmente de cromita ao natural e/ou impregnados com piche, ou cromita com caulim, bauxita ou outros materiais. No curtimento de couros, o cromo é largamente utilizado sob a forma de sulfato básico de cromo $(\text{Cr}(\text{OH}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5) \cdot \text{SO}_4$, devido à qualidade das propriedades físico-químicas proporcionadas às peles, tais como: proteção à putrefação, maciez, e flexibilidade.

De acordo com dados da *National Academy of Science* (1974), os estados de oxidação do cromo variam de -2 a +6, sendo preponderantes as formas Cr^{+2} , Cr^{+3} e Cr^{+6} . O íon divalente é relativamente instável sendo facilmente oxidado a Cr^{+3} . Na natureza, somente as formas trivalente e hexavalente são encontradas. O cromo hexavalente, quase sempre ligado ao oxigênio, é um forte agente oxidante. Seus íons mais importantes são os cromatos e os dicromatos, os quais são facilmente reduzidos para a forma trivalente em solução ácida ou em presença de matéria orgânica.

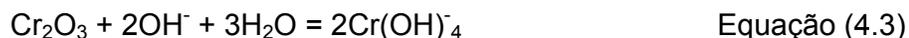
O pH é um fator determinante na mudança de estado de valência do cromo. O cromo trivalente é facilmente oxidado a cromo hexavalente em meio fortemente alcalino. Logo, um meio fortemente ácido propicia a redução do cromo hexavalente para trivalente (Kimbrough, 1999).

Compostos de Cr^{+2} e Cr^{+3} são praticamente insolúveis em água em pH entre 5,5 e 9. Os compostos de Cr^{+6} são muito solúveis em qualquer pH (Barceloux, 1999). O cromo na forma trivalente pode ser encontrado no mineral cromita e no

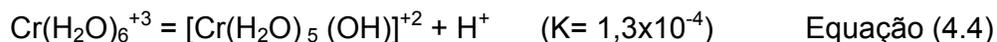
Cr₂O₃. Uma das formas de obter Cr₂O₃ é através da reação da cromita com soda em 1100°C, segundo a Equação 4.1 (Bray,1985).



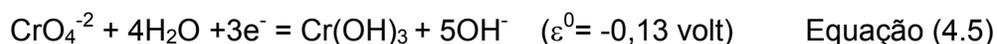
Soluções aquosas de Cr⁺³ podem ser obtidas dissolvendo-se Cr₂O₃ em ácido ou álcalis, de acordo com as Equações 4.2 e 4.3 (Mahan,1981).



O Cr⁺³ em soluções aquosas consiste em um íon central, rodeado por seis moléculas de água localizadas nos vértices de um octaedro regular. Este íon sofre hidrólise (Equação 4.4), sendo, portanto, um ácido fraco (Mahan,1981).



O Cr⁺³ não é nem redutor nem oxidante forte. Soluções alcalinas de Cr⁺³ são facilmente oxidadas a Cr⁺⁶, como mostra o potencial padrão da Equação 4.5.



As soluções do íon cromato, CrO₄⁻², têm coloração amarelo clara. Quando estas soluções são acidificadas, forma-se o íon alaranjado dicromato, Cr₂O₇⁻² (Equação 4.6).



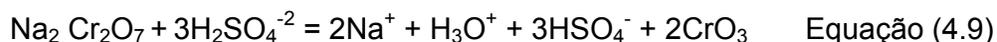
O íon dicromato é um agente oxidante muito potente, como está implícito na Equação 4.7.



A comparação deste potencial padrão com o da Equação 4.8 mostra que as soluções de íon dicromato são intrinsecamente estáveis com relação à decomposição a oxigênio e Cr^{+3} . Esta reação é, no entanto, lenta e as soluções do íon dicromato podem ser mantidas por longos períodos sem decomposição significativa.



A adição de sais cromato ao ácido sulfúrico concentrado produz uma solução do óxido vermelho CrO_3 , descrita pela reação da Equação 4.9.



Estas soluções possuem propriedades oxidantes extremamente potentes e são empregadas na limpeza de graxa de vidraria química. O íon cromoso aquoso pode ser obtido pela redução de soluções de Cr^{+3} com zinco. O potencial para a reação é dado pela Equação 4.10.



Isto indica que o íon cromoso é um dos mais poderosos agentes redutores que pode existir em solução aquosa. As soluções do íon cromoso reagem rápida e quantitativamente com oxigênio e são, por vezes, empregadas na remoção do oxigênio de uma mistura de gases (Mahan,1981).

A conversão do cromo trivalente para hexavalente ocorre em presença de álcalis a altas temperaturas (Bray,1985). De acordo com Nietz *apud* em Bernardes (1997), a formação do cromato de Na inicia na temperatura de 200°C, e ocorre de acordo com a Equação 4.11.



Sampath *et al.*(1990) estudaram as reações que ocorrem no sistema Na-Cr-O através de análise térmica simultânea (TG/DTA) e difração de raios X. Foram analisadas formulações com Na₂CO₃ e Cr₂O₃ na proporção 2:1 e 1:1, até a temperatura de 1200°C, com uma taxa de aquecimento de 6K/min em atmosfera de argônio e de oxigênio. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2: Resumo das curvas TG/DTA do sistema Na-Cr-O a partir de Sampath *et al.*(1990).

Materiais Reagentes	Atmosfera	Temperatura (°C)	Mudança de massa (%)	DTA (T do pico - °C) Curva de aquecimento	Produtos da reação - difração de raios x	DTA (T do pico - °C) Curva de resfriamento
Na ₂ CO ₃ +Cr ₂ O ₃	argônio	600 - 800	- 14	750 endo	NaCrO ₂	Sem pico
Na ₂ CO ₃ +Cr ₂ O ₃	O ₂	350 - 800	- 7	775 endo	Na ₂ CrO ₄ +Cr ₂ O ₃	410 exo 775 exo
2Na ₂ CO ₃ +Cr ₂ O ₃	argônio	700 - 900	- 12	670 endo 810 endo	NaCrO ₂ +Na ₂ CO ₃	790 exo
2Na ₂ CO ₃ +Cr ₂ O ₃	O ₂	350 - 800	- 10,5	800 endo	Na ₂ CrO ₄	790 exo 390 exo
NaCrO ₂	argônio	25 - 1200	0,0	Sem pico	NaCrO ₂ estável acima de 1200°C	Sem pico
NaCrO ₂	CO ₂	25 - 900	0,0	Sem pico	NaCrO ₂ estável acima de 900°C	Sem pico
NaCrO ₂	O ₂	300 - 700	+ 9	500 exo 775 endo	Na ₂ CrO ₄ + Cr ₂ O ₃	Sem pico
Na ₂ CrO ₄ .0.5 H ₂ O	O ₂	100 - 200	- 4,5	120 endo	Na ₂ CrO ₄	Sem pico
Na ₂ CrO ₄ .0.5 H ₂ O	O ₂	200 - 900	0,0	450 endo 820 endo	Na ₂ CrO ₄	Sem pico
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2 H ₂ O	O ₂	100 - 250	- 12	150 endo	Na ₂ Cr ₂ O ₇	Sem pico
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2 H ₂ O	O ₂	250 - 500	0,0	390 endo	Na ₂ Cr ₂ O ₇	Sem pico
Na ₂ Cr ₂ O ₇ .2 H ₂ O	O ₂	> 500	Perda lenta		Na ₂ CrO ₄ + Cr ₂ O ₃	Sem pico

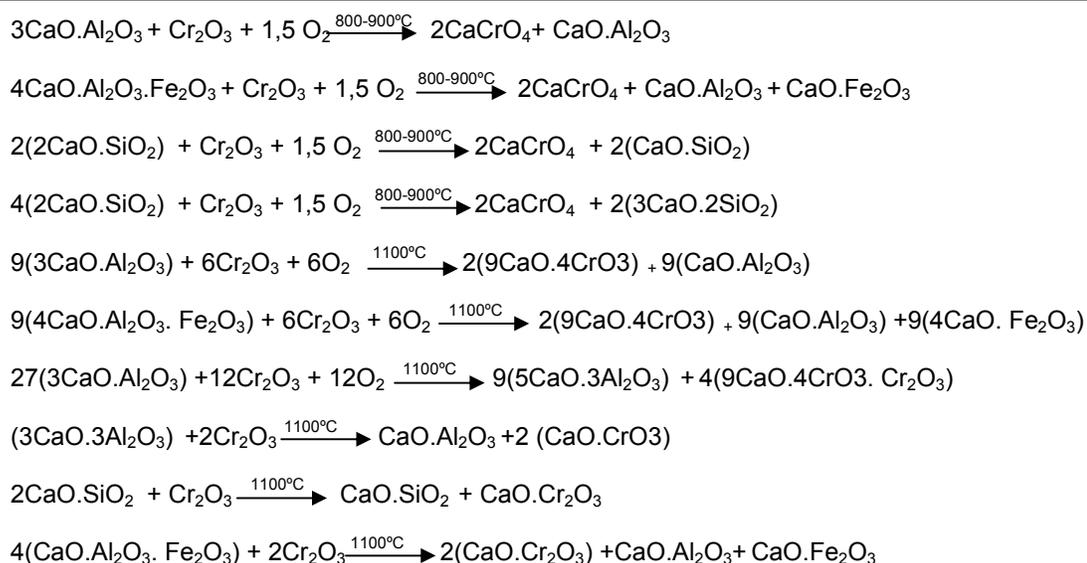
O óxido de cromo e o óxido de cálcio atuam um sobre o outro na presença de ar a 650°C para formar o cromato de cálcio. Cromita e pedra calcária também formam compostos hexavalentes, segundo a Equação 4.12 (Bray, 1985).



Bray (1985) apresenta uma síntese dos trabalhos de Ford, Rees e White onde o trabalho sobre o sistema ternário CaO-MgO-Cr₂O₃ levam ao desenvolvimento do diagrama de fases binário CaO-Cr₂O₃. Estes dados indicam que o CaCrO₄ é um composto estável bem abaixo de 800°C e outros compostos hexavalentes também são formados neste sistema.

Ryabin *et al.* (1995) estudaram as reações de 3CaO.Al₂O₃; 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ e 2CaO.SiO₂ com cromitas, encontrando que o principal produto formado entre 800°C e 900°C foi o CaCrO₄ e subcromato de cálcio (9CaO.4CrO₃.Cr₂O₃) em 1100°C. Também concluíram que a estabilidade de compostos de cromo trivalente no sistema 2CaO.SiO₂-Cr₂O₃ aumenta com o aumento da temperatura de 900°C para 1100°C. Com base nestes resultados, esses pesquisadores listaram os processos que ocorrem no sistema 3CaO.Al₂O₃-4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃-2CaO.SiO₂-Cr₂O₃, apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Reações de 3CaO.Al₂O₃; 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ e 2CaO.SiO₂ com cromitas, segundo Ryabin et al (1995).



Bray (1985), ainda, apresenta um estudo realizado com óxido de cromo e com o minério de cromo. Quatro misturas contendo 50% cimento e 50% agregados foram formuladas: 50% Cr₂O₃ - 50% de cimento de alta pureza (HPC), 50% Cr₂O₃ - 50% de cimento de intermediária pureza (IPC); 50% de minério de cromo e 50% de HPC e 50% minério de cromo - 50% de IPC. As amostras foram moldadas, utilizando-se entre 17 e 34% de água. As espécies curadas foram queimadas nas temperaturas de 600, 700, 800, 900, 1000, 1200 e 1400°C, com taxa de aquecimento de 150K/h e patamar de 4 horas. Posteriormente, as amostras foram analisadas por difração de raios X e titulação para verificar a formação de cromo hexavalente. Os resultados indicaram que as amostras com óxido de cromo apresentaram um teor da ordem de 3,5% de cromo hexavalente até 700°C, sendo que a amostra Cr₂O₃-HPC aumentou para 4,5% de cromo hexavalente em 800°C e diminuiu para 1,5% em 1200°C, permanecendo no mesmo nível em 1400°C. Entretanto, a amostra de Cr₂O₃-IPC, a partir de 700°C, já começou a diminuir o teor de óxido de cromo hexavalente, atingindo o mesmo valor (1,5%) nas temperaturas de 1200 e 1400°C. Para as amostras com minério de cromo, verificou-se que até 900°C praticamente não houve formação de Cr⁺⁶. A amostra minério de cromo-HPC apresentou a 1000°C em torno de 0,12% de Cr⁺⁶ e diminuiu novamente para as maiores temperaturas. A amostra minério de cromo-IPC apresentou um ligeiro aumento do teor de Cr⁺⁶ a partir de 1000°C, atingindo 0,4% em 1200°C, mantendo-se estável até 1400°C.

4.3.1 Toxicidade do Cromo

Conforme Larini (1987), o cromo é considerado um elemento essencial ao organismo humano e sua maior disponibilidade na alimentação é proporcionada pelo levedo de cerveja, fígado, germe de trigo, gorduras animais, manteiga, entre outros. Aproximadamente 0,5 a 3% do cromo total ingerido é absorvido pelo organismo e sua absorção depende do estado de oxidação. O cromo hexavalente é absorvido três a cinco vezes mais que o cromo trivalente, entretanto, parte dele é reduzida pelo suco gástrico.

Em 1980, a *National Academy of Sciences* dos Estados Unidos fixou em 0,05 a 0,20 mg/dia a quantidade necessária de cromo para garantir sua ação como micronutriente essencial ao organismo, prevenindo distúrbios metabólicos e circulatórios, evitando a manifestação de efeitos tóxicos.

A toxicidade dos compostos de cromo e seu potencial cancerígeno não são bem definidos, mas existem dois fatores críticos que devem ser considerados: estado de valência e solubilidade (Pereira, 1995).

Compostos de cromo hexavalente são considerados tóxicos como resultado de seu poder altamente 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 (Proctor, 1997). Entretanto, os compostos de cromo trivalente não são irritantes, nem corrosivos e não são absorvidos pelo organismo humano devido a sua baixa solubilidade, sendo deste modo, não tóxicos.

O *National Resarch Council* do Canadá em 1976 estimou em 10mg/kg a dose letal de cromo para um indivíduo do sexo masculino de 14 anos. Dados apresentados no *Enviromental Health Criteria*, em 1988, apontam como dose letal oral 50 a 70 mg de cromatos-solúveis para humanos adultos.

Os principais problemas causados pela exposição aos vapores de cromo hexavalente são problemas respiratórios (perfuração do septo nasal), pulmonares, hepáticos, gastro-intestinais, renais e irritação na pele. A mesma fonte apresenta também informações que sugerem o aparecimento de câncer pulmonar em trabalhadores das indústrias de produção de cromatos e de pigmentação por cromatos e afirma que o mesmo não ocorre com o cromo trivalente, pois é incapaz de penetrar na membrana das células. Larini (1987) apresenta o limite de tolerância no ar para o metal e sais de Cr^{+2} e Cr^{+3} de 0,5 mg/m³ de ar, e para o cromo Cr^{+6} de 0,05 mg/m³.

No Brasil, a Norma Regulamentadora nº 15, anexo 11 - Quadro 1 da Portaria 9 de 9/10/1992 e a Norma Regulamentadora nº 7 da Portaria 24 de 29/12/1994 do Ministério do Trabalho estabelecem, respectivamente, o limite de tolerância 0,04mg/m³ em e o índice biológico máximo em 30,0 µg/g de creatinina na urina.

A princípio, a toxidez do cromo não deveria ser um problema muito preocupante para os curtumes, pois o cromo utilizado no curtimento é o Cr^{+3} que é, como visto, considerado menos tóxico do que o Cr^{+6} . Mas, segundo Lollar (1986), a oxidação do Cr^{+3} a Cr^{+6} ocorre na presença de manganês. O manganês pode ser encontrado no próprio processo de determinados curtumes e nos mais variados tipos de solo, levando à oxidação do cromo presente nos resíduos quando estes são

dispostos inadequadamente, podendo atingir o lençol freático, contaminando-o a ponto de inutilizar a água para o consumo de pessoas e animais.

4.4 VIDRO SODO-CÁLCICO

O vidro sodo-cálcico ou sílico-sodo-cálcico é o tipo de vidro mais comum, empregado tanto para vidros planos como para embalagens. A origem do vidro sodo-cálcico está diretamente relacionada com a necessidade de obter vidros a uma temperatura mais baixa. A produção de vidros só de sílicas, exige temperaturas de fusão e conformação extremamente altas, o que torna o vidro muito caro. Portanto, para diminuir esta temperatura, são adicionados fundentes que promovem a formação de um líquido de baixa viscosidade, produzindo vidros a temperaturas mais baixas.

Para reduzir a solubilidade dos vidros de silicatos alcalinos em água, mantendo-se a facilidade de fusão, são incluídos na composição fluxos estabilizantes no lugar de fluxos alcalinos. O óxido estabilizante mais utilizado é o óxido de cálcio fornecido pelo calcário, dando origem assim, aos vidros sodo-cálcicos.

As composições da maioria dos vidros sodo-cálcicos estão dentro de uma faixa estreita de composição. Contêm, normalmente, entre 8 e 12% em peso de óxido de cálcio e de 12 a 17% em peso de óxido alcalino (principalmente óxido de sódio). Exemplos destas composições são apresentados na Tabela 4.4. Muito cálcio faz com que o vidro tenha tendência a devitrificar (cristalizar) durante o processo de produção. Pouco cálcio, ou alto teor em alcalinos, resulta em um vidro com baixa resistência química. Geralmente, uma pequena quantidade de alumina (0,6 a 2,5%) é incluída na formulação para incrementar a resistência química. Outros óxidos alcalino-terrosos podem substituir o cálcio ou o magnésio em composições usadas para produtos especializados.

TABELA 4.4 - Composições típicas de vidros sodo-cálcicos (% em peso).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	MgO
Embalagem	72,0	2,0	12,5	11,0	1,0	1,5
Plano	71,0	1,0	13,5	10,0	0,5	4,0
Lâmpada	73,0	1,0	16,5	5,0	0,5	4,0

Fonte: (Akerman, 2000).

4.5 PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO-ESTABILIZAÇÃO

Solidificação-estabilização é o termo usado para definir uma forma de gerenciamento de resíduos (Conner, 1990). A solidificação é uma forma de pré-tratamento no qual aditivos são adicionados ao resíduo para produzir um sólido, com integridade estrutural, apto ao manuseio e transporte, com baixa porosidade e, portanto, baixa permeabilidade. A solidificação pode ou não ser acompanhada de ligações químicas entre os contaminantes e o material usado como aditivo (Rocca, 1993; Bishop *et al.*, 1998; Batchelor, 1997). A estabilização, entretanto, consiste em um estágio de pré-tratamento através do qual os elementos constituintes do resíduo são convertidos e mantidos em suas formas mais estáveis quimicamente, menos solúveis ou menos tóxicas. Durante esta conversão, estão envolvidas reações físico-químicas que são responsáveis pela diminuição da mobilidade (solubilidade) e toxicidade do contaminante (Rocca, 1993 e Means, 1995).

De acordo com Rocca (1993), a estabilização/solidificação tem como objetivos:

- i) Melhorar as características físicas e de manuseio dos resíduos;
- ii) Diminuir a área superficial através da qual possa ocorrer a transferência ou perda de constituintes poluentes;
- iii) Limitar a solubilidade dos constituintes perigosos contidos no resíduo
- iv) Diminuir a toxicidade dos constituintes perigosos presentes.

Estes processos vêm sendo usados crescentemente como opção de tratamento de uma ampla variedade de resíduos sólidos, com o objetivo de imobilizar os elementos contaminantes presentes nos mesmos (Neufeld *et al.* 1996; Pinero *et al.*, 1998). Além disso, são considerados métodos não-destrutivos, pois os contaminantes do resíduo não são imobilizados no resíduo por remoção ou redução.

O mecanismo de imobilização do resíduo é tipicamente baseado na sorção física, encapsulamento ou mudança da forma físico-química do poluente, o que origina um produto menos suscetível à lixiviação (Means, 1995).

O processo solidificação-estabilização é geralmente mais apropriado no tratamento de materiais contendo resíduos inorgânicos, principalmente aqueles que contêm metais perigosos (Pinero *et al.*, 1998). Utiliza-se, geralmente, quando um

resíduo perigoso deve ser disposto em um aterro ou empregado como matéria-prima para produção de novos materiais.

Resíduos passíveis de imobilização por solidificação podem ser 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 (Bishop *et al.*, 1998 e Batchelor, 1997).

Os processos de solidificação envolvem a mistura de agentes ligantes, orgânicos e/ou inorgânicos, com os resíduos, a fim de gerar uma matriz solidificada, na qual os constituintes dos resíduos ficam imobilizados. Assim, os resíduos são convertidos em material monolítico ou granular, com melhores propriedades de manuseio e reduzida permeabilidade (Bishop *et al.*, 1998 e Stegemann, 1996). Para uma maior eficiência do processo, os ligantes utilizados devem apresentar compatibilidade química com o resíduo, capacidade de imobilizar os contaminantes, e na medida do possível, apresentar baixo custo (Conner, 1990).

O processo de solidificação-estabilização também pode ser precedido de um pré-tratamento, o que tem por objetivo a preparação do resíduo. O pré-tratamento pode ser considerado uma forma de aprimorar o desempenho dos processos de solidificação-estabilização, uma vez que é capaz de promover o ajuste de certas características do resíduo (Wiles e Barth, 1990). Propriedades, tais como excesso de líquido livre e alta viscosidade, podem provocar problemas de manuseio dos materiais. A fim de minimizar esses problemas, são usados tratamentos prévios de secagem, pelotização ou adição de sorventes para controlar a quantidade de líquidos (Amarante, 1993).

É possível, com o pré-tratamento, o ajuste das características físicas, a alteração da especiação de compostos metálicos, o melhoramento da imobilização de metais pesados e a remoção de compostos orgânicos que causam problemas ao processo. Em outras palavras, pode-se dizer que o pré-tratamento objetiva: i) o melhoramento das características de manuseio do resíduo; ii) o aumento da compatibilidade resíduo-aglomerante; e iii) a remoção dos constituintes responsáveis por interferências, como, por exemplo, cianetos, sais higroscópicos e compostos orgânicos voláteis (Means, 1995).

4.5.1 Tipos de Processos

Os processos de solidificação-estabilização são geralmente classificados em dois grupos, de acordo com o tipo de ligante utilizado: orgânicos ou inorgânicos (Conner, 1990).

Processos orgânicos são aqueles que utilizam como ligantes materiais termoplásticos e termofixos, como o asfalto, polietileno, poliéster, entre outros; e processos inorgânicos aqueles que utilizam ligantes inorgânicos tais como: cal, cimento, silicatos e argilas (Rocca, 1993).

Os processos inorgânicos de solidificação/estabilização mais comumente utilizados para resíduos contendo metais pesados são à base de cimento, devido a sua eficácia na formação de matriz hidratada de silicato de cálcio (Albino *et al.*, 1996). Um bom exemplo para aplicação desta técnica é o estudo realizado por Filibeli *et al.* (2000), onde a solidificação é utilizada como tratamento para lodos de curtume com alta concentração de cromo. O lodo de curtume é misturado com cimento e aditivos (cinza volante, areia fina, entre outros) apresentando grande redução na concentração do cromo e sulfatos presentes no lodo em ensaios realizados com até 28 dias de cura.

Entretanto, um estudo realizado por Wang e Vipulanandan (2000), referente à imobilização do cromo em cimentos com concentrações de K_2CrO_4 de 0,5; 2 e 5% em peso de cimento, resultou em uma eficiência de processo de apenas 80%.

A capacidade da matriz de cimento imobilizar o cromo depende do estado de oxidação deste. O Cr^{+3} é a espécie mais efetivamente incorporada no interior da matriz sólida. Já o Cr^{+6} não é incorporado dentro das fases hidratadas do cimento (Kindness, 1994).

A imobilização em matrizes cimentícias vem experimentando uma crescente oposição em muitos países da comunidade européia, em função da estabilidade dos materiais cimentícios não estar definitivamente comprovada. Além disso, o volume da mistura com o cimento é bem maior do que o do resíduo, reduzindo desta forma a capacidade dos aterros e, finalmente, a mistura cimento com resíduos perigosos não é reutilizável na indústria da construção (Pelino, 2000).

Outro processo inorgânico importante para a imobilização de resíduos perigosos, é o processo de produção de vidros ou cerâmicos (Rocca, 1993). As

tecnologias de vidros e cerâmicos são consideradas mais versáteis para inertização de resíduos perigosos uma vez que destroem a matéria orgânica, imobilizam metais pesados em uma matriz estável com uma consistente redução de volume e são capazes de converter composições químicas complexas em materiais úteis com potencial de aproveitamento no mercado (Pelino, 2000).

4.5.2 Vitrificação como processamento cerâmico utilizando resíduos

O processo genérico para a obtenção de materiais cerâmicos visando a imobilização de resíduos em estruturas vitrificadas, ou com grande quantidade de fase vítrea, baseia-se na incorporação de resíduos em massas ricas em sílica e/ou fundentes. Os vidros e os silicatos cristalinos lixiviam muito lentamente sob ação de água, fazendo com que os produtos obtidos sejam, geralmente, considerados materiais seguros quanto à disposição final e não requerem uma contenção secundária.

A vitrificação está se tornando cada vez mais a opção de solução para o problema de disposição de resíduos perigosos contendo quantidade substancial de metais pesados e/ou orgânicos poluentes (Bernstein et al, 2002). É um processo já bem conhecido para inertização de resíduos radioativos devido à alta estabilidade química dos materiais vítreos por sua considerável redução de volume (Ferraris *et al.*, 2001).

O processo de vitrificação simula o que já acontece na natureza: produção natural do vidro por erupções vulcânicas, assim como as rochas obsidianas ($\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) e basálticas ($\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$). São materiais basicamente inertes até quando contêm elementos tóxicos, porque estes estão incrustados em uma matriz vítrea extremamente estável (Barbieri *et al.*, 2000).

O processo de vitrificação apresenta duas vantagens muito interessantes como alto grau de contenção dos resíduos e um baixo custo dos aditivos utilizados. Além destes, entre outros aspectos positivos desta alternativa de imobilização, estão a flexibilidade do processo (vários resíduos podem ser tratados como, por exemplo, sedimentos, cinzas leves); muitas vezes dispensa tratamento prévio; redução do volume, pela fusão/vitrificação da massa; e o custo do processo, o qual pode ser mais baixo do que sua disposição em aterros, pois eventualmente pode-se obter um produto destinado a aplicações como, por exemplo, na construção civil (tijolos,

revestimentos cerâmicos). Entretanto, este processo apresenta algumas desvantagens, tais como:

- i) Evaporação e dispersão de alguns constituintes, especialmente os metais, antes de se incorporarem à fase vítrea, caso o processo ocorra a altas temperaturas;
- ii) Alto consumo de energia, uma vez que o uso de energia para o processamento cerâmico é intensivo;
- iii) Necessidade de tecnologia e equipamentos para o processamento cerâmico, além de mão-de-obra especializada.

A vitrificação de resíduos perigosos tem se consolidado como um processo de estabilização compatível ambientalmente em função da alta resistência química dos produtos vítreos frente às condições ambientais (Pisciella et al.,2001). A alta resistência química demonstrada pelo vidro, deve-se ao fato de que os constituintes dos resíduos perigosos, normalmente metais pesados, estarem atômicamente ligado na rede vítrea (Compton *et al.*,1993; Festa *et al.*,1995) *apud* (Pisciella *et al.*,2001).

Pisciella *et al.* (2001) apresentam uma avaliação da estabilidade química de vidros obtidos através da vitrificação de resíduos industriais. Entre estes, dois resíduos perigosos resultantes da produção de zinco e aço. Diferentes formulações foram preparadas com adição de vidro e areia. Estas formulações foram vitrificadas em laboratório a uma temperatura de 720°C com patamar de 1,5 h. Entre outros testes, as formulações foram submetidas a ensaios de lixiviação, conforme US EPA TCLP. Os resultados destacam que a formulação com resíduo da produção de aço apresentou 23,0 mg/L de cromo no lixiviado, valor excedente aos limites estabelecidos pelas duas normas em que foram comparados, EPA (5,0 mg/L) e a norma Italiana (2,0 mg/L).

4.5.3 Mecanismos de Imobilização

Os mecanismos envolvidos durante a solidificação-estabilização do resíduo podem ser físicos, químicos ou uma combinação destes. A estabilização física (solidificação ou encapsulamento) promove uma mudança na forma física do resíduo, mas não necessariamente imobiliza quimicamente os constituintes do resíduo. Já a estabilização química provoca mudança no estado químico dos

constituintes do resíduo, a fim de que adquiram mais baixa solubilidade em água (Means, 1995).

Os mecanismos físicos agem de forma a obter o confinamento dos constituintes do resíduo em uma determinada área. Ou seja, os constituintes do resíduo, solubilizados ou não, são imobilizados ou encapsulados fisicamente. O encapsulamento é um método satisfatório para tratar o resíduo, desde que permaneça estável. O encapsulamento é um dos métodos mais comumente usados para contenção de resíduos, suplantado apenas pelo uso de materiais sorventes (Means, 1995).

As técnicas de encapsulamento usam materiais que bloqueiam os constituintes do resíduo na forma de um sólido estável, preferencialmente como um monolito com alta força de coesão e baixa susceptibilidade à lixiviação. Os constituintes do resíduo são dispersos na matriz do aglomerante orgânico ou inorgânico que os isola fisicamente. Fatores como permeabilidade, estabilidade da matriz a longo prazo e a proporção dos constituintes do resíduo na matriz, determinam a eficiência do encapsulamento (Means, 1995).

O encapsulamento pode ser classificado em três níveis: microencapsulamento, macroencapsulamento e *embedment* (embutimento) (Conner, 1990).

O termo **microencapsulamento** refere-se ao processo de adsorção ou aprisionamento dos contaminantes nos espaços porosos do material usado para solidificação. Neste caso, os contaminantes do resíduo são finas partículas que podem não ser vistas a olho nu. Com o passar do tempo, o resíduo e a matriz podem tornar-se um material homogêneo, embora isto possa ocorrer depois de longos períodos de tempo (chegando mesmo a milhares de anos).

O termo **macroencapsulamento** descreve o processo de revestimento do resíduo sólido ou solidificado com uma camada impermeável, tal como betume (termoplástico) ou fase vítrea (U.S. EPA, 1990e). O sucesso deste método depende tanto da efetividade das reações de revestimento, como da boa homogeneidade da mistura.

O termo ***embedment*** (embutimento) refere-se ao processo de incorporação de uma grande massa de resíduos dentro de uma matriz sólida, antes da disposição

destes. Esta técnica é aplicada, por exemplo, para lixos radioativos. Este processo é usado em situações nas quais a redução do volume do resíduo é impraticável ou perigoso o bastante para ser praticado antes da disposição.

A melhora das características de manuseio e a diminuição da perda dos resíduos líquidos podem ser obtidas com a utilização de sorventes. Materiais, tais como certos argilominerais (exemplo: vermiculita), são bastante usados como sorventes devido ao baixo custo e fácil manuseio. Entretanto, em circunstâncias nas quais acontece a supersaturação destes sorventes, aumenta a suscetibilidade à lixiviação, tornando-se, portanto, problemática a sua utilização (Means, 1995).

Os mecanismos químicos atuantes para resíduos inorgânicos estão, predominantemente, baseados nas reações de hidrólise. Ou seja, reações em que uma substância, normalmente um metal, reage com a água formando novos compostos, iônicos ou neutros. Os fatores que concorrem para isso são solubilidade, efeito das condições alcalinas, efeito do potencial redox e silicatos de metais que são a seguir descritos (Means, 1995).

4.5.3.1 Solubilidade

Os compostos metálicos apresentam diferentes solubilidades entre si. A comparação entre as solubilidades de diferentes compostos metálicos pode ser realizada 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.

Os metais podem encontrar-se em solução aquosa, não só na forma de íons metálicos, como também formando espécies hidrolizadas e espécies complexas, para diferentes valores de pH e composição da solução. A concentração de íons metálicos aumenta com o decréscimo do pH. Espécies hidroxiladas ou protonadas, que são formadas em pH muito baixos ou muito altos, 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.

4.4.3.2 Efeito das condições alcalinas

Grande número de espécies iônicas formam sólidos por co-precipitação. A solubilidade destas espécies formadoras dos co-precipitados é menor em relação à espécie pura. Por exemplo, a concentração de Cr^{+3} é muitas vezes menor em

solução que está em equilíbrio com $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que aquelas que estão em equilíbrio com hidróxido de cromo puro (Sass e Raí, 1987).

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 muito 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 (Conner, 1990).

Os álcalis mais comumente escolhidos para o controle do pH são cal virgem ou hidratada, 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 (Conner, 1990).

Soluções tampões podem ser utilizadas para minimizar as variações de pH, sendo capazes de manter o pH do resíduo em um valor alvo por um longo período de tempo, o que promove a estabilidade duradoura (Means, 1995).

4.4.3.3 Efeito do potencial redox

O potencial redox serve como um importante parâmetro em tecnologias de solidificação-estabilização, uma vez que indicam a oxidação ou redução de uma solução. Reações de oxidação-redução ou redox são caracterizadas pela transferência de elétrons entre os reagentes e os produtos de uma reação. O controle do potencial redox de um resíduo possibilita a conversão de estados de valência de metais pesados para que estes adquiram valência mais favorável à precipitação. O agente redutor mais comum é sulfato ferroso, o qual é utilizado para a redução de cromo hexavalente (Conner, 1990).

Compostos de Cr^{+3} precipitam como hidróxidos de baixa solubilidade. Entretanto, Cr^{+6} forma cromatos e dicromatos, tais como CrO_4^{-2} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, os quais apresentam alta solubilidade em água (Eary e Raí, 1987).

Durante a estabilização química, o estado de oxidação dos contaminantes é ajustado, a fim de que estes adquiram menor solubilidade (Eary e Rai, 1987).

Entretanto, este aspecto perde a validade se o resíduo for reutilizado ou disposto em um estado de oxidação diferente do seu. A estabilidade a longo prazo pode ser aumentada se o estado de oxidação do resíduo tratado for similar ao de disposição ou reutilização.

4.4.3.4 Silicatos de Metais

O comportamento dos metais perigosos no sistema silicato é crítico para tecnologias de solidificação-estabilização baseadas no cimento. Frequentemente, 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 são afetadas pelas condições de temperatura, concentração, taxa de adição, especificação iônica e pH. O pH está relacionado com a capacidade de adsorção dos íons metálicos pelos silicatos solúveis (Means, 1995). A adsorção ocorre quando o pH está uma ou duas unidades abaixo do ponto de precipitação do hidróxido (Iler *apud* Means, 1995).

A forma como os íons metálicos são incorporados na estrutura de silicatos ainda é polêmica. Bhatthy e Greening *apud* Means (1995) acreditam que o silicato de cálcio hidratado (SCH) incorpora íons metálicos dentro da matriz silicato durante as reações de hidratação. A fase SCH formada pela reação de hidratação do silicato de cálcio leva de 28 dias até 1 ano para completar-se, de acordo com a Equação 4.12.



Reações podem ocorrer entre os metais e o silicato, desde que o metal precipite como um sólido de baixa solubilidade e haja, no sistema, silicatos disponíveis, ou seja, não tenham reagido ainda com outros íons, como Ca^{+2} , por exemplo. O metal sólido, na forma de hidróxidos, sulfetos ou carbonatos, será, então encapsulado dentro da matriz do material cerâmico, segundo mecanismos físicos já descritos.

Assim como os constituintes inorgânicos, os orgânicos também sofrem reações. Essas reações podem compreender hidrólise, troca de estado de oxidação

e precipitação. As reações de hidrólise envolvem trocas entre grupos funcionais, normalmente, saída de hidroxila para entrada de outro grupo.

Recentes pesquisas vêm sendo realizadas visando alcançar melhores conhecimentos na área da solidificação-estabilização, a respeito dos mecanismos das ligações de orgânicos apolares em aditivos organofílicos do tipo carvão ativado e argilas modificadas. Argilas modificadas são aquelas que têm seus íons trocados com compostos orgânicos selecionados, os quais possuem um sítio de carga positiva. Isso permite que o complexo argila-orgânico torne-se hidrofílico. A troca dos íons confere a essas argilas a capacidade de se ligarem a certos tipos de orgânicos (Sell *et al. apud* Means, 1995).

4.6 AVALIAÇÃO DA IMOBILIZAÇÃO/MOBILIZAÇÃO

Um processo de imobilização 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 (Means, 1995).

Os diversos processos de solidificação-estabilização normalmente necessitam de adaptações para o tratamento de resíduos perigosos. O desenvolvimento dos processos se dá de forma aleatória, uma vez que muitas reações químicas envolvidas não podem ser antecipadamente previstas. Assim sendo, ensaios físicos e químicos são realizados para avaliar se um particular processo serve para o tratamento de determinados resíduos perigosos ou não.

Os ensaios físicos têm como objetivo a avaliação das características adquiridas pelo material obtido com a incorporação de resíduo, estabelecem as características de manuseio do produto final, bem como, podem prever a sua estabilidade sob condições de campo (Rocca, 1993). Podem incluir a análise do tamanho das partículas, determinação da densidade, porosidade, permeabilidade, compactação, resistência mecânica e até mesmo inspeção visual.

No que diz respeito a ensaios químicos, estes visam avaliar o resultado do tratamento segundo parâmetros, tais como pH, potencial de oxidação e redução, e composição mineralogia (componentes óxidos maiores). Estes ensaios são

passíveis de aplicação nos resíduos não tratados, nos tratados por solidificação-estabilização, bem como nas amostras aquosas.

Entretanto, a eficiência de um tratamento é geralmente avaliada por meio de ensaios de lixiviação. Estes testes medem a capacidade que o resíduo estabilizado apresenta em liberar contaminantes imobilizados durante o processo de solidificação-estabilização e baseiam-se na comparação entre um padrão previamente estabelecido e o extrato (lixiviado) obtido da disposição do resíduo a um lixiviante.

4.6.1 Lixiviação de Resíduos

Lixiviação é um processo que se desenvolve quando um sólido entra em contato com um líquido, produzindo uma transferência de componentes deste sólido para o líquido. A lixiviação é um fenômeno complexo onde muitos fatores podem influenciar na transferência de constituintes do sólido, em intervalos de tempo prolongados. A lixiviação é expressa em função da quantidade de constituintes do sólido cedida ao lixiviado. (Alves, 1996).

Para o estudo deste processo, é necessário o conhecimento de alguns termos básicos, como: i) lixiviante: líquido inicial que entra em contato com o sólido; ii) lixiviado: líquido resultante do contato com o sólido e iii) lixiviabilidade: a capacidade do material ser lixiviado.

O uso de um resíduo como matéria-prima secundária na formulação de uma massa cerâmica traz, como principal preocupação, a questão de sua imobilização no interior do corpo cerâmico, após as transformações ocorridas durante o processamento cerâmico. O transporte de contaminantes presentes no resíduo do interior do corpo cerâmico ao meio-ambiente depende da sua capacidade de ser lixiviado pela água.

Por mais que o resíduo seja adequadamente tratado e isolado do contato com água, algum transporte de contaminantes poderá ocorrer. A imobilização completa de contaminantes não é uma expectativa realista (Bishop, 1988).

A lixiviação de constituintes pode ocorrer em campo pela exposição de materiais à infiltração natural ou precipitação (Van der Sloot *et al.*, 1997). Os ensaios de lixiviação têm 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. A concentração dos poluentes no lixiviado indica o potencial de periculosidade do 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 através da fase líquida. A Figura 4.1 apresenta de forma simplificada o processo de lixiviação, onde estão presentes as seguintes etapas (Cohen *et al.*, 1999):

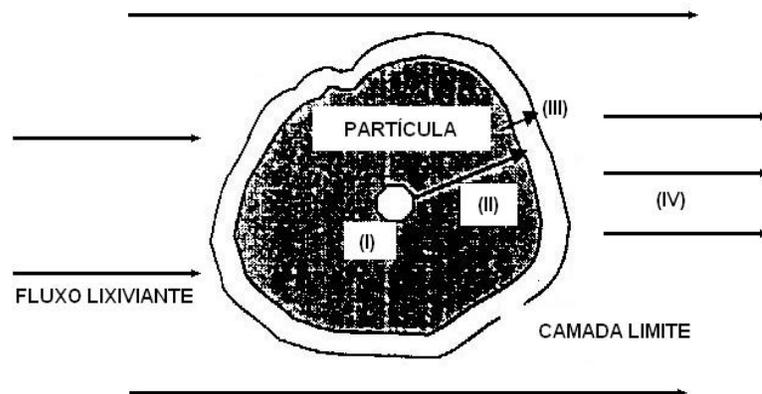


FIGURA 4.1 – Etapas da lixiviação (Cohen *et al.*, 1999).

- i) Reação: Refere-se ao processo físico-químico de remoção das espécies da fase sólida para a líquida. Este processo inclui a dissolução de sais altamente solúveis, solubilização de fases sólidas minerais controladas 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, entre outros.
- ii) Difusão intra-partícula: 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 do volume líquido: Movimento para fora do sólido para a solução líquida, via difusão no caso de líquido estacionário, ou diluição, no caso de líquido em movimento.

Existe um grande número de fatores que podem influenciar na liberação de contaminantes presentes nos materiais monolíticos ou granulares. Estes podem ser divididos em fatores físicos e químicos (Van der Sloot *et al.*, 1997).

4.6.1.1 Lixiviação: 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 nas quais o material é sujeito à lixiviação. 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 (Van der Sloot *et al.*, 1997). Fatores físicos típicos que influenciam a lixiviação incluem:

- i) Tamanho de partícula: Está relacionado à área superficial exposta à lixiviação: quando o material sólido apresenta uma grande área superficial há uma dissolução mais eficaz dos constituintes no lixiviado, em função da maior área de contato entre este e o lixiviante, resultando em uma maior e mais rápida extração dos constituintes.
- ii) Homogeneidade ou heterogeneidade da matriz sólida em termos de fases minerais: Materiais com partículas diferentes exibem grandes diferenças de área superficial em função do tamanho médio de cada partícula, do volume e da estrutura interna dos poros. Propriedades químicas e mineralógicas dos constituintes do solo, sedimentos ou resíduos podem variar substancialmente. Alguns minerais são mais ou menos solúveis do que os 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 reflete a soma de todas as interações.
- iii) Tempo de contato material sólido/líquido: É diretamente proporcional a concentração de constituintes liberados.
- iv) Taxa de fluxo do lixiviante: Quanto menor a taxa lixiviante/sólido, menor a solubilidade dos constituintes presentes nos resíduos.

- v) Temperatura durante a lixiviação: A solubilidade dos constituintes é função da temperatura. Muitos são os fatores que podem influenciar a temperatura na lixiviação. No entanto, a temperatura usual em testes de lixiviação é a temperatura ambiente (20-25°C) (Alves,1996).
- vi) Porosidade da matriz sólida: 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 vão transportar água e, conseqüentemente, a velocidade do fluxo será baixa.
- vii) Permeabilidade da matriz durante o teste e sob condições de campo. Dada em função da porosidade aberta do corpo exposto à lixiviação

4.6.1.2 Lixiviação: fatores químicos

Os fatores químicos que influenciam na lixiviação são aqueles relacionados diretamente à reatividade química dos materiais (Alves,1996). De acordo com Van der Sloot *et al.* (1997) os fatores químicos típicos que influenciam a lixiviação incluem:

- i) 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. Reações cinéticas são normalmente descritas como a taxa de aparecimento de um soluto em solução, a qual é função da temperatura, pH e reações estequiométricas.
- ii) pH : A solubilidade de um metal varia com o pH. Íons metálicos na forma óxidos, por exemplo, apresentam máxima solubilidade a pH neutro e básico. Entretanto, os hidróxidos metálicos possuem máxima solubilidade em pH ácido. Já metais como o zinco e o alumínio possuem alta solubilidade tanto a pH ácido como alcalino, por apresentar características anfóteras. A precipitação dos hidróxidos metálicos é a reação química mais significativa e também depende do pH. Os metais podem precipitar em forma de sais como carbonatos, silicatos, sulfatos e outras espécies inorgânicas não metálicas

(Alves,1996). O pH na lixiviação é normalmente governado pela dissolução da principal fase mineral do sólido ou pelo CO₂ atmosférico. O pH inicial do lixiviante e o pH de equilíbrio podem diferir grandemente, principalmente, se a razão líquido/sólido é pequena e a 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 CO₂ do ar atmosférico. Isto é particularmente importante em lixiviados coletados em laboratório em experimentos de coluna e 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 CO₂, através da degradação biológica de matéria orgânica (Van der Sloot *et al.*,1997).

- iii) Formação de complexos com compostos orgânicos ou inorgânicos: 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. Um exemplo comum de complexação inorgânica é a mobilização do cádmio pela formação do complexo aniônico variável CdCl₄⁻² (Van der Sloot *et al.*, 1997).
- iv) Potencial redox do material ou imposto pelas condições ambientais: A presença de agentes redutores ou oxidantes pode originar trocas do estado de valência de alguns metais, afetando sua evolução química e sua mobilidade através da matriz sólida até o lixiviante. Em condições redutoras, normalmente, a lixiviação dos metais diminui. No entanto, alguns metais como Mg, Fe e As podem aumentar sua lixiviação quando comparada com condições oxidantes. A presença do O₂ do ar é um fator de oxidação natural importante. Por outro lado, a presença de matéria orgânica, que pode servir de nutriente a microrganismos, condiciona alguns mecanismos de oxidação-redução segundo a disponibilidade de oxigênio do meio. Assim, na ausência de oxigênio no lixiviante, o Fe⁺³ se reduz a hidróxido ferroso (mais solúvel que o férrico) e os nitratos a nitrogênio (Alves, 1996).

v) Processos de sorção: Muitas fases sólidas minerais têm propriedades sortivas e são capazes de ligar constituintes dissolvidos sobre a superfície através de reações de sorção (Van der Sloot *et al.*, 1997). Reações de sorção envolvem as moléculas e íons que podem aderir-se à superfície do sólido através de ligações iônicas, que são muito forte, e por forças de van der Waals, que são forças 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 (Alves, 1996). 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 de pH e potencial redox variem significativamente (Van der Sloot *et al.*, 1997).

4.6.2 Mecanismos de lixiviação

Os principais mecanismos de lixiviação são: dissolução superficial, transporte através do sólido e transporte através da camada limite sólido-líquido (Coner, 1990).

4.6.2.1 Dissolução superficial (solubilização)

A capacidade de dissolução de uma substância está primeiramente definida pela constante de solubilidade (K_{ps}) de cada componente e pela concentração da dissolução em torno da superfície do sólido. Assim, em um material, seus diferentes componentes apresentam solubilidade distinta.

Para matrizes sólidas em contato com meio aquoso de pH neutro, a velocidade de lixiviação será controlada pela difusão de íons ou de moléculas desde o interior da matriz sólida até a superfície e desta até a massa do lixiviante (Conner, 1990). No entanto, se a dissolução desde a fase sólida está condicionada a alguma substância no lixiviante, por exemplo, os H^+ (acidez), a difusão desta substância até o interior da matriz sólida também condiciona a velocidade da lixiviação.

4.6.2.2 Transporte através do sólido

A taxa de lixiviação dos constituintes de um resíduo pode ser controlada por difusão (Andrés *et al.*, 1995). Difusão é um fenômeno no qual ocorre movimentação de íons ou moléculas de um meio que pode ser sólido, líquido ou gasoso, a partir

das zonas de maior concentração para as de menor concentração. Considerando 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 migração dos constituintes do sólido para o líquido (Cooner, 1990).

O meio lixiviante pode passar ao redor do resíduo (como uma lavagem superficial), ou pode passar pelo interior do sólido (*flow-trough*), conforme Figura 4.2.



FIGURA 4.2 – Regime de escoamento do lixiviante: a) lixiviante escoando ao redor do resíduo; b) lixiviante escoando através do resíduo (*flow-trough*) (Poon *et al.*, 1999).

Os mecanismos dos dois tipos de escoamento são bastante diferentes. No *flow-trough*, o transporte do contaminante é em uma direção, como um resultado global da ação de difusão-dispersão. Já na lavagem superficial o lixiviante é governado principalmente por uma difusão em todas as direções e o efeito da dispersão não é significativo.

4.6.2.3 Transporte através da camada limite sólido/líquido

De acordo com Cooner (1990), a interface sólido-líquido, em função da físico-química do sistema, é crítica para o fenômeno de lixiviação. A velocidade com a qual o sistema entra em equilíbrio é freqüentemente 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 do outro. Este fenômeno foi inicialmente tratado matematicamente por Helmholtz, mais tarde modificado pelo modelo de Goy-Champ e finalmente por Stern, sendo utilizado ainda hoje. Stern divide a dupla camada em duas sub-camadas: (i) uma interna a região – a camada de Stern - fortemente

adsorvida; e (ii) região difusa de contra-íons distribuída de acordo com as forças elétricas e movimento térmico. A Figura 4.3a apresenta o modelo de Stern.

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. O potencial Zeta é medido onde ocorre a difusão na camada e é a diferença de potencial entre o plano de cisalhamento, superfície e a solução. A dupla camada se descreve como uma camada elétrica onde os íons de sinais contrários se dispõem, formando uma camada paralela à superfície e a uma distância específica (espessura da camada), que depende das dimensões dos íons e moléculas que formam a camada.

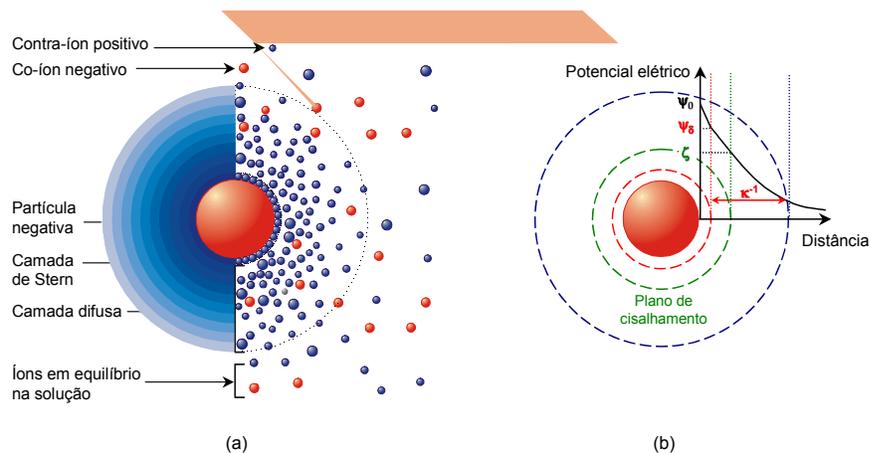


FIGURA 4.3 – (a) Representação esquemática da dupla camada elétrica formada a partir da superfície de um sólido, carregada eletricamente em meio aquoso e (b) ilustração da queda de potencial em função da distância observada no interior da camada difusa. A espessura da dupla camada (κ^{-1}) e os potenciais elétricos de superfície (ψ_0), de Stern (ψ_δ) e zeta (ζ) são indicados em (b), assim como o plano de cisalhamento no qual a medida experimental de potencial zeta é obtida.

Assim, as cargas elétricas predominantes originam um potencial elétrico na superfície do sólido (ψ_0), que atrai uma grande quantidade de íons de carga contrária (contra-íons) presentes no meio líquido da suspensão, formando as camadas de Stern e camada difusa, ilustradas na Figura 4.3a. Os contra-íons atenuam o efeito eletrostático das cargas superficiais, dando origem ao potencial de Stern (ψ_δ) e promovendo, em seguida, uma queda gradativa do potencial no interior

da camada difusa. A variação do potencial elétrico no interior da camada difusa pode ser descrita, de maneira simplificada, pela Equação 4.13, de Debye-Hückel.

$$\psi(d) = \psi_\delta \exp(-\kappa d), \quad \text{Equação (4.13)}$$

onde κ é o parâmetro de Debye e d é a distância a partir do plano de Stern (limite interno da camada difusa). O parâmetro de Debye (κ), por sua vez, é definido pela Equação 4.14:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{i0}}{\epsilon kT} \right)^{1/2}, \quad (4.14)$$

onde e é a carga do elétron, z_i é a valência do íon i , ϵ é a constante dielétrica do meio, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e n_{i0} é o número de íons do tipo i por unidade de volume, presentes no meio líquido.

De acordo com a equação (4.13), o potencial elétrico no interior da camada difusa depende essencialmente do potencial de Stern (ψ_δ) e do parâmetro de Debye κ . O potencial de Stern é determinado principalmente pelas cargas presentes na superfície das partículas. Por outro lado, o parâmetro de Debye é diretamente proporcional à valência (z_i) e à concentração volumétrica de íons presentes no meio líquido (n_{i0}), que são as variáveis principais da Equação (4.14) em condições fixas de temperatura. Devido à importância dessas variáveis, a influência dos contra-íons sobre a queda de potencial elétrico é normalmente avaliada com base no somatório $(\sum x_i z_i^2)/2$, conhecida como a força iônica (I) do meio líquido (sendo x_i a concentração molar do íon i). Segundo as equações (4.13) e (4.14), o aumento da força iônica da solução acentua a queda de potencial a partir da superfície do corpo, reduzindo o raio de alcance das forças eletrostáticas repulsivas.

O parâmetro de Debye, por sua vez, pode ser reduzido diminuindo-se a valência e concentração de íons (força iônica) do meio líquido, através, por exemplo, da utilização de matérias-primas de elevada pureza ou de dispersantes que apresentem alta eficiência de adsorção sobre a superfície das partículas, reduzindo o teor de moléculas não-adsorvidas presentes no meio aquoso.

4.6.3 Ensaio de Lixiviação

O comportamento do material obtido com resíduo deve ser checado durante todo o seu ciclo de vida: a partir da produção, passando pelo período de uso, até o seu descarte. No caso de reciclagem, o material é considerado como nova matéria-prima para a produção. No caso de disposição, o material é considerado resíduo.

A utilização de matérias-primas secundárias (resíduos e subprodutos da indústria) para a obtenção de materiais de construção 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.

Para esta avaliação, encontram-se disponíveis diversas técnicas de ensaio de lixiviação. A maioria dos testes é realizada em temperaturas que variam entre 20° e 25°C e a pressões normais. As principais variáveis estudadas neste processo são: i) natureza da solução de lixiviação; ii) relação do resíduo para a solução de lixiviação; iii) número de diluições da solução de lixiviação usado; iv) tempo de contato do resíduo com a solução de lixiviação; v) área superficial do resíduo; vi) técnica de agitação empregada (Rocca *et al.*, 1993).

Para materiais cerâmicos, uma consideração importante com relação à compatibilidade ambiental é a lixiviação de compostos ambientalmente relevantes. Até o presente momento não existem métodos de lixiviação uniformes e aceitáveis para avaliação da solubilização de compostos de materiais de construção com e sem a aplicação de matérias-primas secundárias. Assim, não existe um procedimento ou método de lixiviação uniforme que possa ser aplicado para toda a gama de materiais cerâmicos. Para materiais granulados, os testes de lixiviação mais comumente aplicados são os testes de lixiviação em batelada utilizados também para resíduos (no Brasil, NBR 10005 e NBR 10006), na Alemanha a DIN 38414. A Tabela 4.5 apresenta um resumo das condições de lixiviação e solubilização, preconizadas pelas normas NBR 10005, NBR 10006.

TABELA 4.5 - Condições de Lixiviação-Solubilização de acordo com as normas NBR 10005, NBR 10006.

Condições	NBR-10005	NBR-10006
Meio Lixivante	Água Deionizada Acidificada (pH=5)	Água Deionizada
Taxa Líquido/Sólido	16:1	4:1
Tamanho Max. da Partícula	≤ 9,5 mm	≤ 9,5 mm
Duração do Ensaio	24 a 28 horas	7 dias
Procedimento	Ajuste do pH e agitação por 24 a 28 horas, conforme pH.	Amostra imersa em água, agitada por 5 minutos e deixada em repouso por 7 dias.

Após os ensaios de lixiviação/solubilização, de acordo com as normas NBR-10005 e NBR-10006 o material é filtrado e submetido à análise química. Os elementos a serem analisados, bem como, a concentração máxima dos mesmos é definida no Anexo H (Listagens 7 e 8) da NBR-10004.

Para materiais monolíticos, existem ensaios de lixiviação como o da norma holandesa NEN 7345/9, que é um teste de lixiviação em tanque, onde o processo de difusão determina a taxa de lixiviação, e o da norma francesa AFNOR X 31-212 que inclui avaliação da integridade da estrutura antes do procedimento de lixiviação.

5. METODOLOGIA

O fluxograma da Figura 5.1 apresenta, esquematicamente, o procedimento experimental adotado para o desenvolvimento deste trabalho.

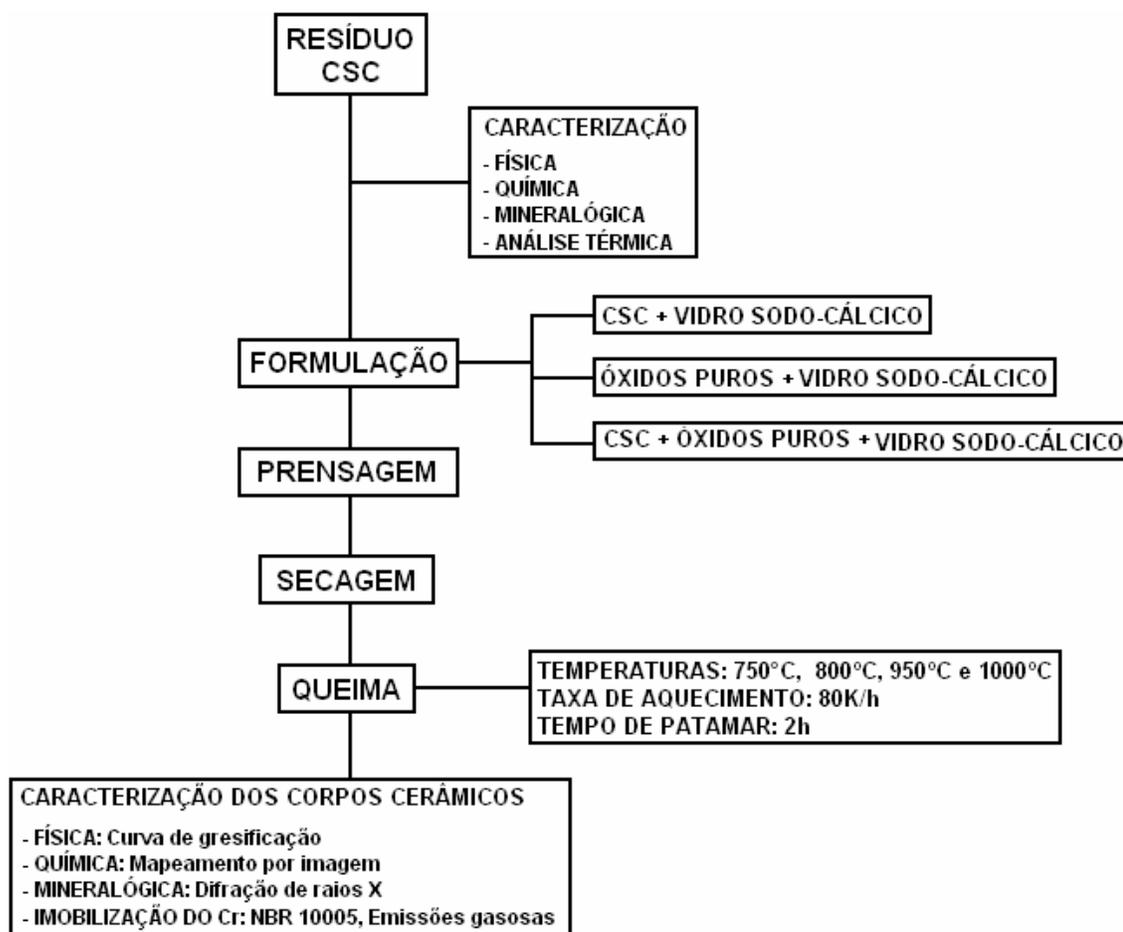


FIGURA 5.1 – Fluxograma metodológico do procedimento experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

5.1 MATÉRIAS- PRIMAS

Na realização deste trabalho, foram empregadas as seguintes matérias-primas: i) CSC; ii) vidro sodo-cálcico – (vidro de embalagem) e iii) óxidos de pureza analítica (MgO, TiO₂, Na₂O, CaO, Cr₂O₃).

5.1.1 Cinza da serragem de couro curtido ao cromo (CSC)

A CSC foi obtida em uma queima experimental realizada em combustor de leito fixo na temperatura de 800°C (Godolphim, 2000). A Figura 5.2 apresenta uma micrografia por microscopia ótica de luz refletida da amostra de CSC em um aumento de 500x.

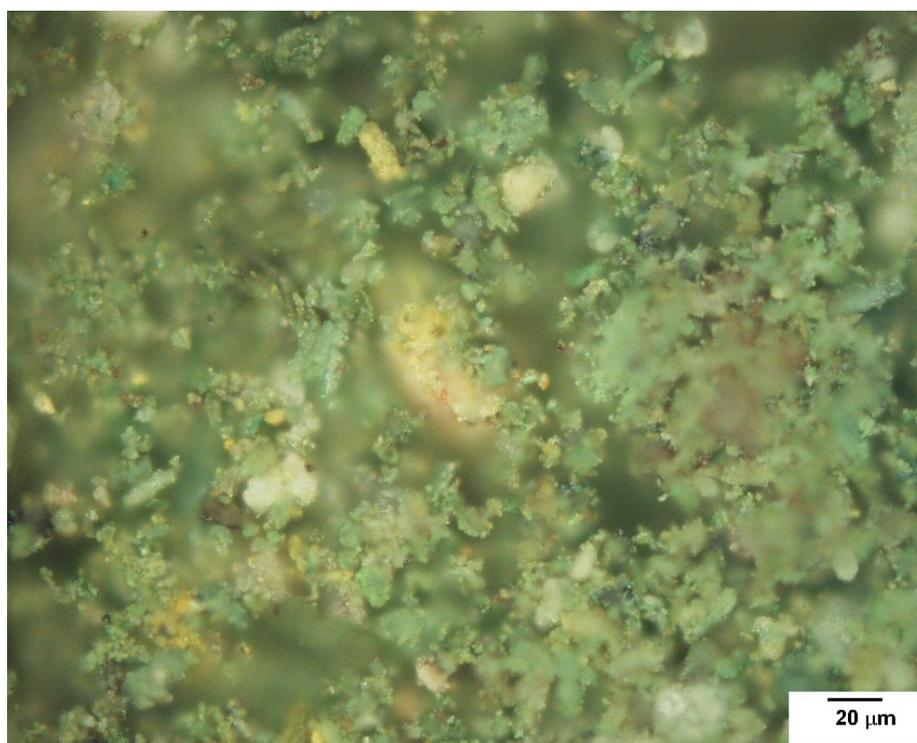


FIGURA 5.2 – Micrografia por microscopia ótica de luz refletida da amostra de CSC (500x).

A Tabela 5.1 apresenta análise química da CSC. Esta análise foi realizada por ICP, pelo *Activation Laboratories Ltd.*, no Canadá. A amostra de CSC apresentou 29,4% de óxido de cromo. Deste percentual, apenas 2,5% está na forma de cromo hexavalente, segundo análise realizada de acordo com a norma DIN 63.314, pelo Laboratório de Análises Químicas GREENLAB.

TABELA 5.1 - Composição química da CSC da serragem de couro.

Óxido	(%) em peso
Cr	29,4
Na	8,0
Al	1,5
Si	1,8
Fe	1,9
Ca	2,4
Mg	1,9
Ti	0,04
K	0,33
P	0,30
Mn	0,07
Perda ao fogo	17,0

A Figura 5.3 apresenta a análise mineralógica da CSC, realizada através da difração de raios X, utilizando um equipamento PHILIPS modelo X-PERT MPD.

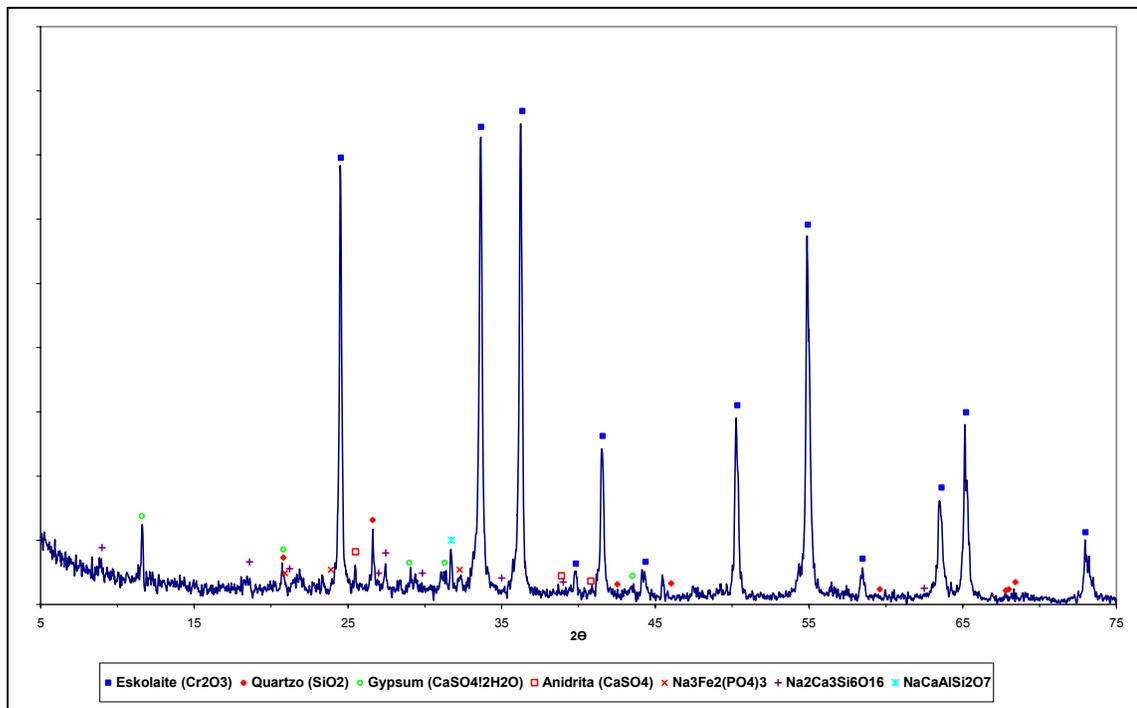


FIGURA 5.3 – Análise mineralógica (difração de raios X) da CSC.

A partir da análise do difratograma da CSC, Figura 5.3, constata-se que este resíduo é composto dos seguintes minerais: escolaita (Cr_2O_3), quartzo (SiO_2), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anidrita (CaSO_4), $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ e $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$.

Na Figura 5.4, é apresentada a análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TG) da CSC realizada em uma termobalança Harrop ST-736, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 80 K/h e temperatura máxima de 1400°C. Observa-se na Figura 5.4 que a CSC apresentou uma perda de massa da ordem de 20%. Pode-se verificar também um pico exotérmico em torno de 500°C, resultante provavelmente da formação de sulfato de cálcio, anidrita, (Chincón, 1991) que pode ser observada no difratograma da Figura 5.3.

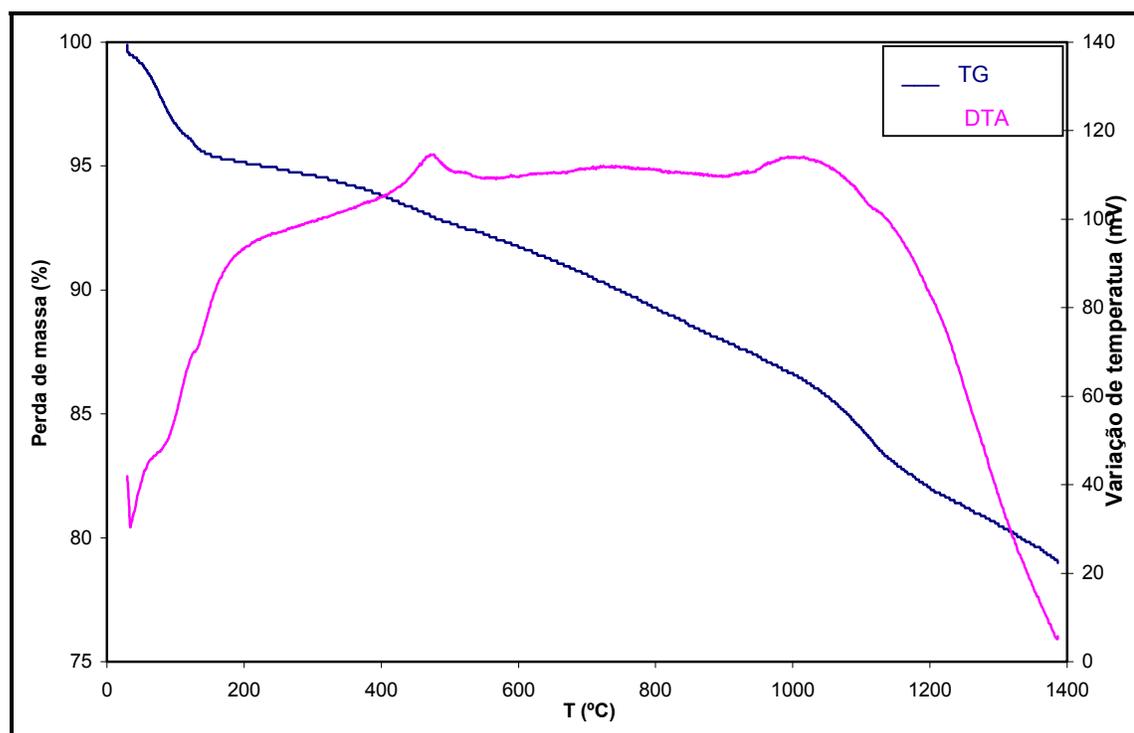


FIGURA 5.4 – Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da CSC.

A Figura 5.5 apresenta a análise da distribuição granulométrica da CSC. Esta análise foi realizada por difração a laser em um equipamento Cillas – Modelo-1180.

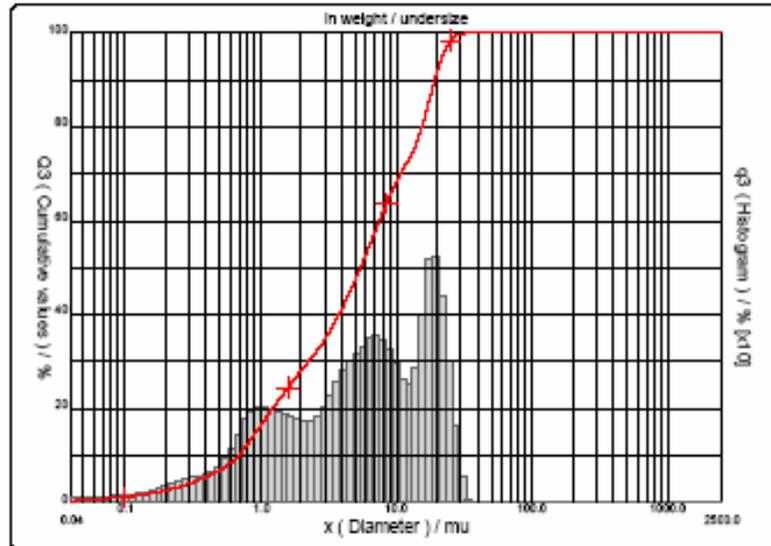


FIGURA 5.5 – Distribuição granulométrica da CSC.

Pela distribuição granulométrica da CSC (Figura 5.5), observa-se que o diâmetro médio de partícula é de 7,94 μm . Os valores de D_{10} (0,69 μm), D_{50} (5,47 μm) e D_{90} (19,23 μm) também foram obtidos a partir do mesmo gráfico.

A Figura 5.6 apresenta a análise de elementos da amostra CSC por microsonda EDS acoplada ao MEV. A região amostrada está apresentada na Tabela 5.2, junto com o mapeamento dos elementos por microsonda.

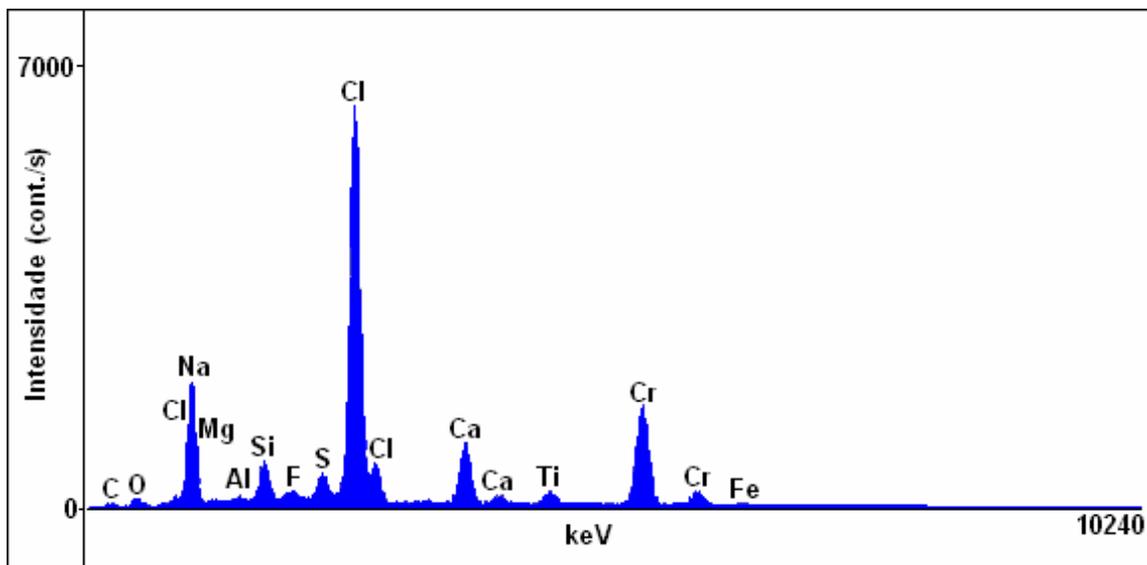
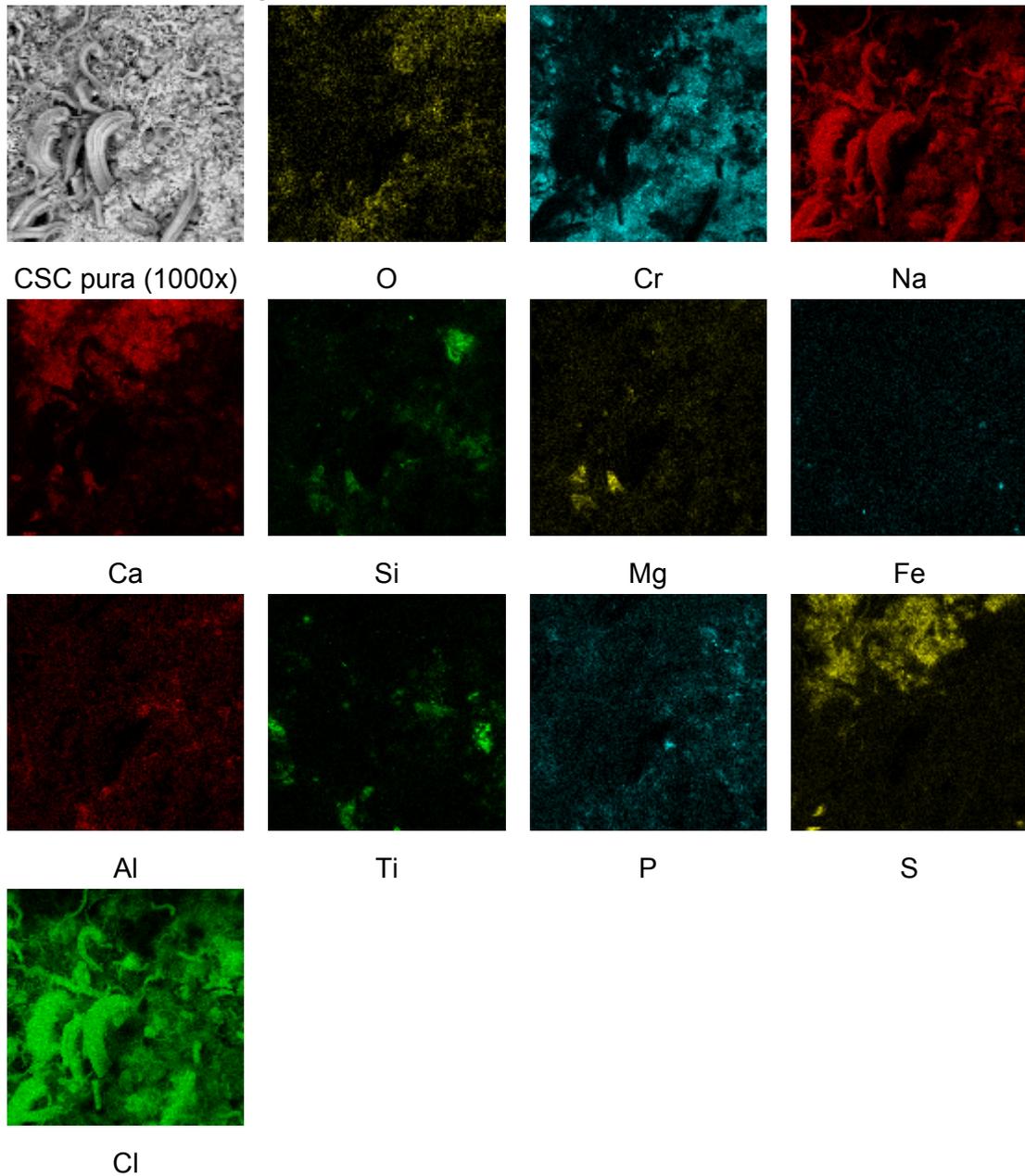


FIGURA 5.6 – Análise por microsonda EDS da CSC (mesma região amostrada da Tabela 5.2).

TABELA 5.2 – Mapeamento por Imagem da CSC dos elementos constatados pela microsonda EDS (Figura 5.6).



5.1.2 Vidro sodo-cálcico

O vidro sodo-cálcico, utilizado neste trabalho como formador de fase vítrea durante a queima da massa cerâmica, foi obtido pela moagem a seco, em moinho de bolas por 24 horas, de um vidro comercial - tipo embalagem. A perda ao fogo do vidro sodo-cálcico foi de 0,035%. A Tabela 5.3 apresenta a análise química do mesmo, realizada por fluorescência de raios X. A distribuição granulométrica

(executada por difração a laser) encontra-se na Figura 5.7. O diâmetro médio de partícula foi de 28,50 μm , com D_{10} igual a 2,38 μm , D_{50} igual a 20,24 μm e D_{90} 68,46 μm .

TABELA 5.3 – Composição química do vidro sodo-cálcico utilizado como fundente.

Óxido	(%) em peso
Fe_2O_3	0,17
MnO	0,038
TiO_2	0,062
CaO	12,38
K_2O	0,92
P_2O_5	0,063
SiO_2	72,00
Al_2O_3	2,03
MgO	0,38
Na_2O	11,97
Total	100,01

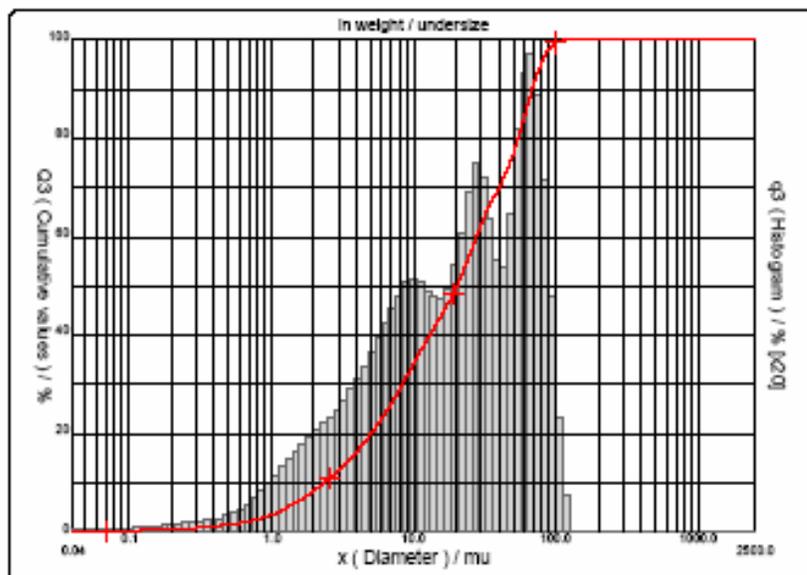


FIGURA 5.7 – Distribuição granulométrica do vidro após moagem de 24 horas.

5.1.3 Óxidos puros

Os óxidos de pureza *pro analyse* foram definidos em função de seu teor na composição química da CSC. Optou-se pelos que aparecem majoritariamente:

Na₂O, CaO e MgO, e ainda TiO₂, por sua elevada fundência (Weyl, 1999), já que seu teor na composição da CSC é bem menor que o teor dos demais óxidos citados. Também foi utilizado Cr₂O₃ puro em formulações com vidro sodo-cálcico. A Figura 5.8 e a Tabela 5.4 apresentam a análise granulométrica por difração a laser dos óxidos utilizados.

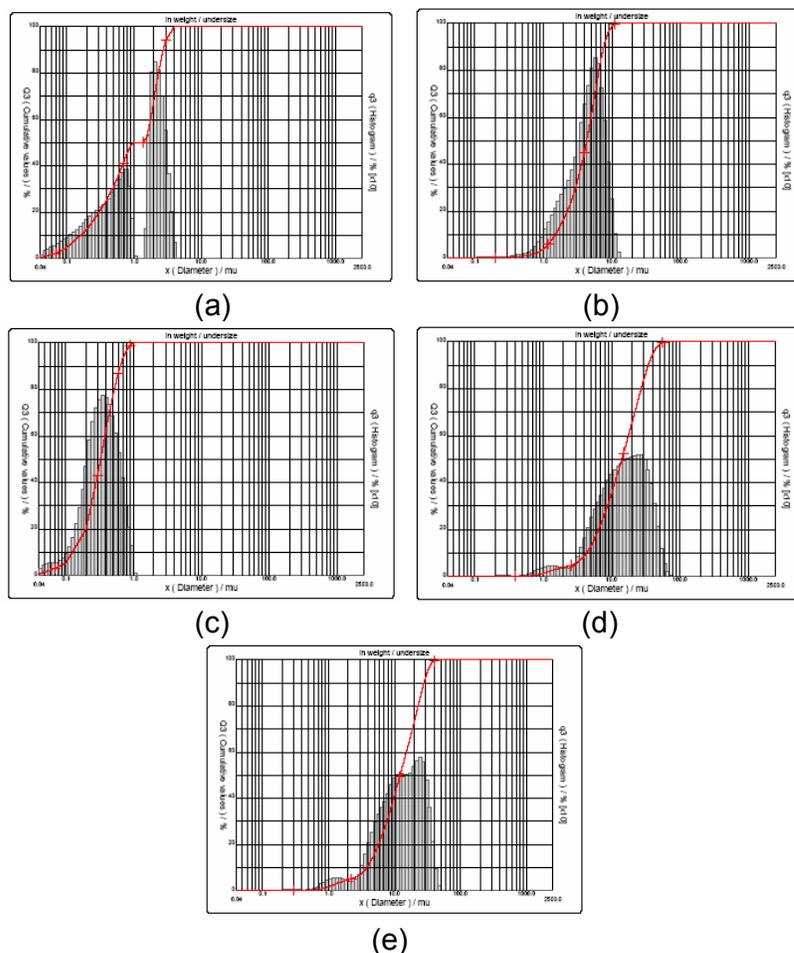


FIGURA 5.8 – Distribuição granulométrica dos seguintes óxidos: a) Cr₂O₃; b) MgO; c) TiO₂; d) CaO e e) Na₂O.

TABELA 5.4 - Análise granulométrica dos óxidos de pureza *pro analyse* utilizados.

Matéria-prima	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	D _{médio} (µm)
Cr ₂ O ₃	0,16	0,99	2,76	1,36
MgO	1,51	4,32	7,68	4,5
TiO ₂	0,13	0,33	0,64	0,37
CaO	4,33	14,21	34,68	17,16
Na ₂ O	3,86	12,20	27,95	14,31

5.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

A Figura 5.9 apresenta o fluxograma da preparação dos corpos cerâmicos investigados neste trabalho.

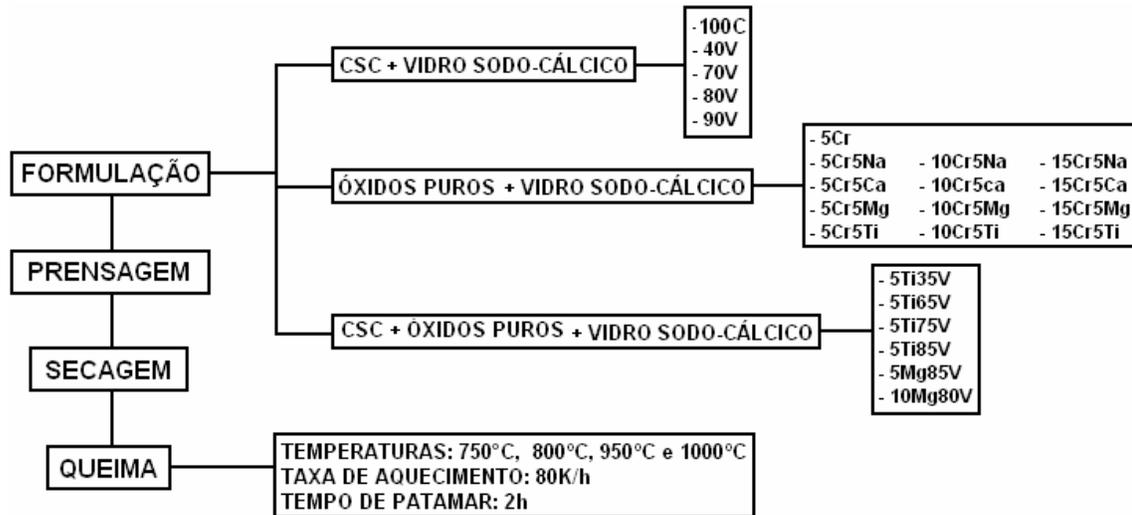


FIGURA 5.9 – Fluxograma da preparação e obtenção dos corpos cerâmicos.

5.2.1 Formulação e Moagem

As matérias-primas foram inicialmente peneiradas em malha de 80 *mesh* (180 μm) e após homogeneizadas a seco durante 15 minutos em moinho planetário, utilizando-se a proporção de massa e corpos moedores de 2:1.

O vidro sodo-cálcico foi adicionado à CSC em percentuais de 40, 70, 80 e 90% em peso, conforme mostra a Tabela 5.5.

TABELA 5.5 - Formulações com CSC e vidro sodo-cálcico (% peso).

Formulação	CSC %	Vidro %
100C	100	-
40V	60	40
70V	30	70
80V	20	80
90V	10	90

A Tabela 5.6 apresenta as formulações de vidro com óxidos puros. O teor de Na₂O e CaO vai além dos teores da Tabela 5.6, pelo fato de que esses óxidos já fazem parte da composição do vidro na ordem de 12%. Portanto, as amostras com 90, 85 e 80% de vidro apresentaram, respectivamente, um percentual total destes óxidos da ordem de 15,8%, 15,2% e 14,5% em peso.

Em investigações complementares, foram produzidos corpos cerâmicos com CSC, vidro e óxido de titânio ou magnésio, de acordo com a Tabela 5.7.

TABELA 5.6 - Formulações com vidro sodo-cálcico e óxidos puros – Cr₂O₃ e óxido complementar (% em peso).

Formulação	Vidro (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Óxido complementar 5%
5Cr	95	5	-
5Cr5Na	90	5	Na ₂ O
5Cr5Ca	90	5	CaO
5Cr5Mg	90	5	MgO
5Cr5Ti	90	5	TiO ₂
10Cr5Na	85	10	Na ₂ O
10Cr5Ca	85	10	CaO
10Cr5Mg	85	10	MgO
10Cr5Ti	85	10	TiO ₂
15Cr5Na	80	15	Na ₂ O
15Cr5Ca	80	15	CaO
15Cr5Mg	80	15	MgO
15Cr5Ti	80	15	TiO ₂

TABELA 5.7 - Formulações com CSC, vidro sodo-cálcico e óxido de titânio e óxido de magnésio (% em peso).

Formulação	Pó de vidro (%)	CSC (%)	Óxido complementar (%)
5Ti35V	35	60	5 TiO ₂
5Ti65V	65	30	5 TiO ₂
5Ti75V	75	20	5 TiO ₂
5Ti85V	85	10	5 TiO ₂
5Mg85V	85	10	5 MgO
10Mg80V	80	10	10 MgO

5.2.2 Prensagem

Para efetuar a etapa de prensagem, as massas cerâmicas foram umidificadas com uma solução de água com 10% de álcool polivinílico (PVA), em quantidade suficiente para se obter melhor plasticidade. Utilizou-se, na conformação dos corpos-de-prova, uma prensa hidráulica com uma matriz metálica de dimensões 20x60 mm². A pressão de compactação utilizada foi de 20 MPa, definida em pré-testes.

5.2.3 Secagem

Após a prensagem, os corpos-de-prova foram deixados secar ao ar livre por 24 horas e posteriormente colocado em estufa a 110°C ± 5°C, por igual período de tempo, a fim de eliminar a umidade residual.

5.2.4 Queima

As temperaturas de queima praticadas foram de 750°C, 800°C, 950°C e 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 80K/h e 2 horas de patamar. Essa curva de queima foi definida a partir de pré-testes, onde se procurou otimizá-la em função do tempo total de queima e densificação, de modo que fosse possível a comparação das diferentes formulações quanto à imobilização/mobilização do íon cromo no corpo cerâmico.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS

5.3.1 Imobilização/Mobilização do cromo

A imobilização do cromo nos materiais obtidos foi avaliada através dos ensaios de lixiviação. Além disso, foi realizada uma avaliação das emissões gasosas ocorridas durante a etapa de queima dos corpos cerâmicos. O objetivo desta avaliação foi o de averiguar se haveria perda por emissão gasosa de cromo (além de cálcio, sódio e magnésio) significativa, de forma a interferir na avaliação da imobilização do íon no corpo cerâmico por ensaios de lixiviação.

5.3.1.1 Lixiviação

O ensaio de lixiviação foi realizado de acordo com a NBR 10.005. Foram utilizados 100g do material sólido. Os corpos cerâmicos prensados ainda verdes

foram seccionados na forma aproximada de cubos, e passados em uma peneira com malha de 9,5 mm. Posteriormente, foram secos em estufa a 110°C por 24 horas e então submetidos à queima de acordo com o item 5.2.4. A seguir, foram colocados em um frasco de 2L com 1600 ml de água deionizada, na proporção 16:1. O pH foi ajustado em $5 \pm 0,2$, com ácido acético 0,5N, nos tempos de 15, 30 e 60 min, contados a partir do final da etapa anterior. O ensaio de lixiviação teve a duração de 24 horas, sob agitação. No final deste período, filtrou-se a amostra e procedeu-se a leitura do extrato do lixiviado. O extrato obtido do lixiviado foi submetido à análise química para determinação da concentração de Cr total, por absorção atômica, e Cr⁺⁶ pelo método colorimétrico. Para algumas formulações, investigou-se outros elementos de interesse, tais como Na, Ca, Mg, Si e Ti.

5.3.1.2 Emissões Gasosas

A análise de emissões gasosas foi realizada utilizando o aparato ilustrado esquematicamente na Figura 5.10 (BERGMANN *et al.*, 2002). A amostra a ser queimada, com o peso de 100g, foi colocada em um reator de quartzo dentro de um forno mufla. O reator possui dois orifícios: um, por onde o ar é insuflado sobre a amostra; e outro, por onde o ar da atmosfera de queima será coletado, sob vácuo, utilizando-se para tanto uma bomba de diafragma de *teflon*. O ar assim coletado foi lavado em frascos lavadores de gases, com capacidade de 500 ml, imersos em banho de gelo, propiciando pela baixa temperatura uma maior solubilidade dos gases em água. Os dois primeiros frascos lavadores de gases continham água deionizada e o terceiro tubo permaneceu vazio, também denominado de tubo seco, o qual permitia a visualização e auxiliava na retenção de qualquer condensação, como também impedia que a umidade atingisse a bomba a vácuo. A coleta de ar ocorreu durante todo o processo. A água de lavagem foi recolhida e a concentração de cromo analisada por absorção atômica.

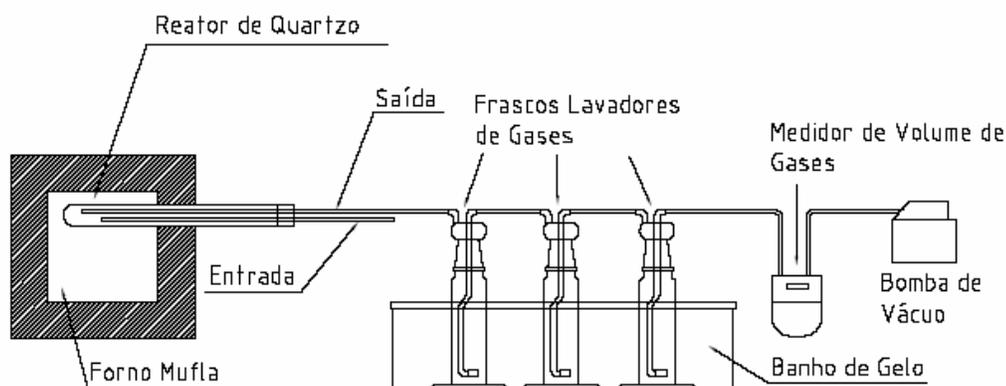


FIGURA 5.10 – Aparato utilizado para a avaliação das emissões geradas durante o processo de queima.

Os dados da Tabela 5.8 são referentes a diversas formulações investigadas, variando tanto composição química, em teor de cromo, quanto a temperaturas de queima. Pelos dados da Tabela 5.8, pode-se constatar que em todas as emissões gasosas obtidas durante a queima dos corpos cerâmicos, o íon cromo ficou abaixo do limite de detecção por absorção atômica.

TABELA 5.8 – Avaliação de emissões gasosas dos corpos cerâmicos 100C e 90V nas temperaturas de queima 750°C e 1000°C.

Amostra	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	Cr _{total} (mg/L)
CSC pura-750°C	0,20	0,12	0,7	< 0,02
CSC pura-1000°C	0,38	0,33	0,05	< 0,02
90V-750°C	0,23	0,03	0,7	< 0,02
90V-1000°C	0,23	0,7	0,07	< 0,02

5.3.2 Caracterização Física e Microestrutural

5.3.2.1 - Absorção de Água (ASTM C - 133/94)

O procedimento para a obtenção da absorção de água baseou-se na determinação do peso da amostra seca e do peso úmido (P_U). Os corpos cerâmicos foram pesados (P_S) e colocados imersos em água por 24h para se obter o peso

úmido (P_u). A absorção de água é determinada, utilizando-se o método da absorção de água pelo corpo-de-prova, conforme a Equação 5.1.

$$AA = \frac{P_u - P_s}{P_s} * 100$$

Equação (5.1)

5.3.2.2 Retração Linear (ASTM C – 210/95)

Para a determinação da retração linear foi procedida a medição do comprimento dos corpos-de-prova após a secagem em estufa e após a queima nas diversas temperaturas. A Equação 5.2 relaciona as dimensões medidas do corpo-de-prova para a obtenção da retração linear.

$$RL = \frac{L_s - L_q}{L_s} * 100$$

Equação (5.2)

onde RL é a retração linear de queima (%), L_s , o comprimento após a secagem (mm) e L_q , o comprimento após a queima (mm).

5.3.2.3 Análise mineralógica

A análise mineralógica da CSC e dos corpos cerâmicos foi determinada por difração de raios X, utilizando um equipamento PHILIPS modelo X-PERT MPD. O difratômetro utiliza um tubo de raios X com alvo de Cu e, em todas as análises realizadas neste trabalho, o tubo de raios X operou com uma tensão de aceleração de 40kV e corrente de 40mA. O difratômetro dispunha ainda com um monocromador de grafite no sistema ótico secundário.

5.3.2.4 Análise Microestrutural – Mapeamento por Imagem

A análise microestrutural das amostras foi efetuada através da avaliação das fases presente.

Este critério foi avaliado através de microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). O microscópio ótico utilizado foi um OLYMPUS modelo BX51M, equipado com câmera digital. A microestrutural por MEV foi realizada em um

microscópio eletrônico JEOL JSM-5800, do Centro de Microscopia da UFRGS. A microsonda de raios X NORAN modelo 669 A, acoplada ao MEV, foi utilizada para a análise química pontual e mapeamento de elementos de interesse no corpo cerâmico.

A preparação das amostras para análise em microscópio óptico e eletrônico de varredura requereu uma etapa de lixamento, utilizando-se lixas de grana em ordem crescente e uma etapa de polimento, realizada em uma politriz com uma manta e suspensão de alumina em água ou com pasta de diamante. Uma fina camada de carbono foi depositada na superfície através de *sputtering* para assegurar uma boa condutividade elétrica da superfície da amostra, para as análises por MEV.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6.1 apresenta a variação da concentração de cromo total lixiviado, segundo a NBR 10.005, por corpos cerâmicos obtidos com diferentes adições de vidro à CSC, em função de sua temperatura de queima. Como pode ser observado, para as temperaturas de queima de 750°C e 800°C, houve um aumento do cromo lixiviado em função do vidro adicionado até o teor de 80% e 70% em peso, respectivamente. Entretanto, com adição de 90% de vidro, verificou-se um decréscimo da lixiviação do cromo até valores similares aos obtidos para a CSC sem vidro.

Para a temperatura de 950°C, ocorreu uma diminuição da lixiviação do cromo, em relação a CSC pura, para as adições de 80% e 90% de vidro. Na temperatura de 1000°C, houve uma drástica redução da lixiviação do cromo, chegando a um mínimo de 57 mg/L, já a 70% de vidro. Este valor é semelhante ao atingido pela composição com 90% de vidro, na temperatura de queima de 950°C.

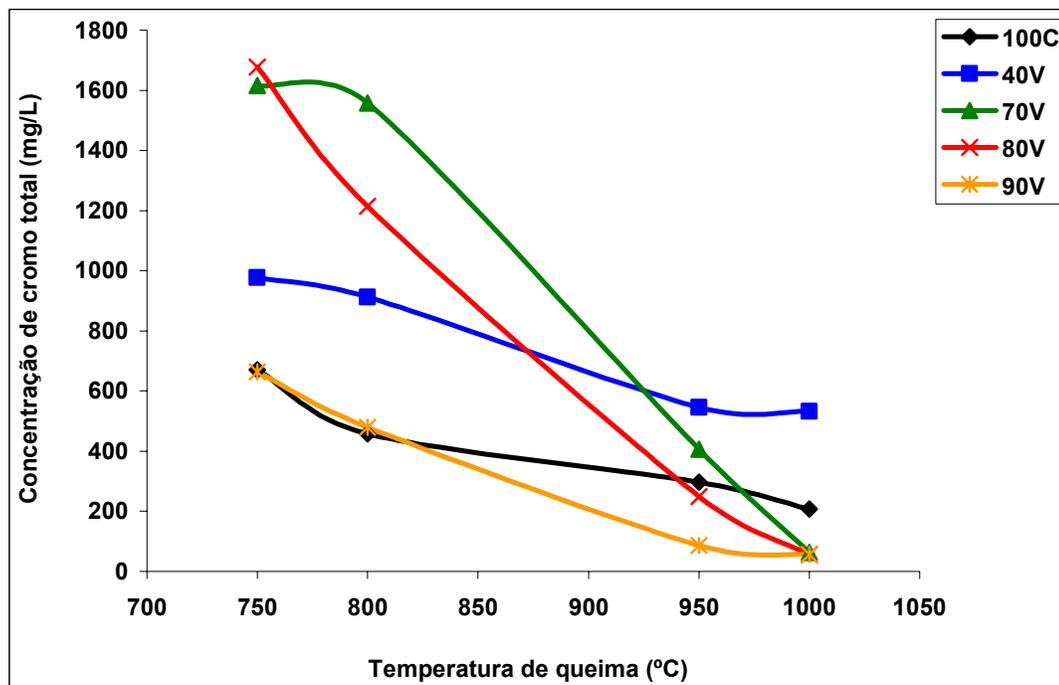


FIGURA 6.1 – Concentração de cromo total no lixiviado, em função da temperatura de queima utilizada e do percentual de vidro adicionado em formulações com CSC.

No entanto, deve-se considerar que o aumento da adição de vidro na formulação da massa cerâmica reduz proporcionalmente a quantidade de CSC, e por conseguinte, o teor de cromo total no corpo cerâmico, disponível à lixiviação. Assim, os mesmos valores de concentração de cromo lixiviado, corrigidos em função do teor de cromo disponível à lixiviação no corpo cerâmico, produz o gráfico apresentado na Figura 6.2.

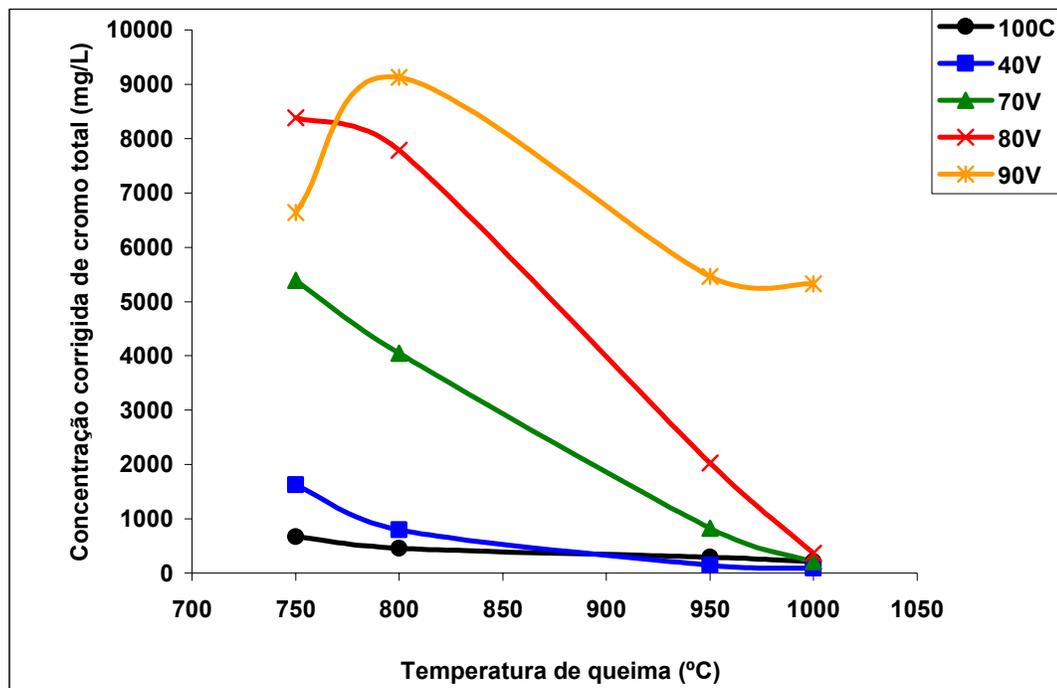


FIGURA 6.2 – Concentração corrigida de cromo total no lixiviado, em função da temperatura de queima utilizada e do percentual de vidro adicionado em formulações com CSC.

Com exceção do corpo cerâmico com 90V, queimado a 750°C, constata-se que a adição de vidro a CSC levou a um nítido aumento da lixiviação do cromo total. A mesma formulação 90V, para as temperaturas de queima superiores a 750°C, apresentou sempre a maior lixiviação de cromo total. Assim, quanto maior a quantidade de vidro adicionada, maior foi à lixiviação de cromo total dos corpos cerâmicos, sendo esta lixiviação sempre menor para temperaturas de queima crescentes.

Estas constatações poderiam supor que a maior lixiviação de cromo total pelos corpos cerâmicos com a adição de vidro estaria associada à menor

densificação destes durante sua queima, como resultado da quantidade de vidro. Assim, nas temperaturas e tempo de queima praticados o vidro não teria chegado a atuar como fundente. Aqui, a granulometria do vidro utilizado, cerca de 4 vezes superior à da CSC (vidro $D_{\text{médio}}=28,5 \mu\text{m}$ e CSC $D_{\text{médio}}= 7,94 \mu\text{m}$), poderia ser um fator a ser considerado.

Entretanto, pela análise do gráfico da Figura 6.3, onde é apresentada a variação da absorção de água dos mesmos corpos cerâmicos da Figura 6.2, em função da temperatura de queima e do teor de vidro adicionado à CSC, verifica-se que com a adição de vidro na formulação, os corpos cerâmicos experimentaram uma redução na absorção de água e um aumento da retração linear. Portanto, há uma intensificação da densificação do corpo cerâmico, o que corresponde a uma menor área de contato, ou reatividade, da qual a lixiviação depende. Isto significa que apesar de menos porosos, os corpos cerâmicos lixiviaram mais cromo.

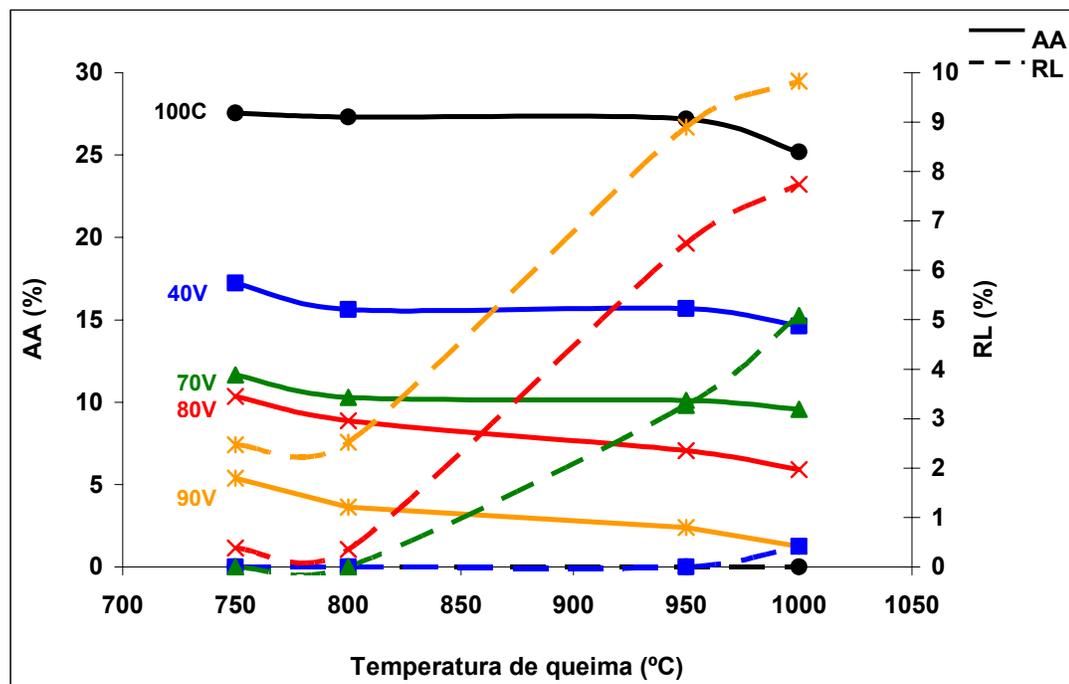


FIGURA 6.3 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 100C; 40V; 70V; 80V e 90V.

Para ilustrar a densificação dos corpos cerâmicos em função da quantidade de vidro na formulação, a Figura 6.4 apresenta micrografias dos corpos cerâmicos 40V, 70V, 80V e 90V, queimados à temperatura de 1000°C.

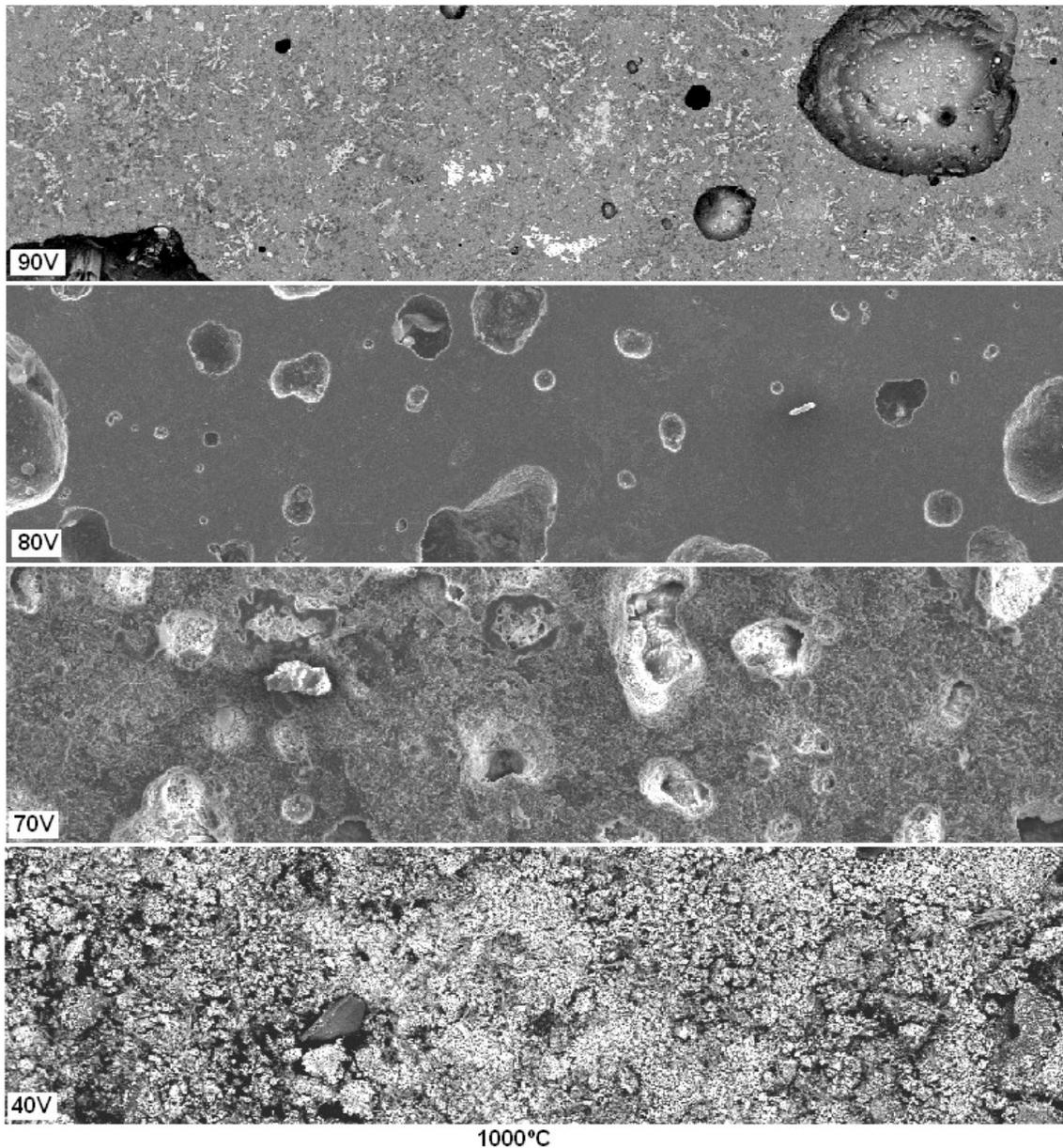


FIGURA 6.4 – Micrografia dos corpos cerâmicos das formulações 40V, 70V, 80V e 90V queimados a temperatura de 1000°C.

Pela Figura 6.4, pode-se verificar a densificação crescente dos corpos cerâmicos em função da quantidade na formulação. Quanto maior o teor de vidro, mais evidente ficou a vitrificação da estrutura, sendo que os corpos cerâmicos 80V e 90V apresentam já um arredondamento de poros, estágio de adiantada densificação.

Assim, se por um lado pode-se concluir que a porosidade aberta (absorção de água como “inverso” da densificação) não é o único fator determinante da

lixiviação do cromo nos corpos cerâmicos, por outro, porém, evidencia-se uma correspondência entre a drástica redução da lixiviação do cromo à 950°C e o aumento da densificação, para todas as formulações.

A maior lixiviação do cromo total para temperaturas até 950°C, apesar do aumento da densificação dos corpos cerâmicos em função da adição de vidro (atuando este como fundente, já que quanto maior sua proporção na formulação, maior foi a retração linear e menor a absorção de água verificada), requer, no entanto uma explicação. Uma suposição estaria então relacionada às fases formadas na queima das formulações, e a capacidade destas fases de imobilizar o cromo no corpo cerâmico durante o processo de lixiviação.

A Tabela 6.1 sumariza as fases presentes, determinadas por difração de raios X, constatadas para os corpos cerâmicos obtidos a partir das diferentes formulações, em função de suas temperaturas de queimas. As fases em cor verde indicam constituintes onde o cromo encontra-se a princípio na forma de Cr^{+3} . As fases em cor alaranjada indicam constituintes onde o cromo encontra-se a princípio na forma de Cr^{+6} . Os respectivos difratogramas que deram origem à Tabela 6.1 são apresentados no Anexo I.

Pela análise da Tabela 6.1, pode-se observar que o corpo cerâmico produzido a partir somente de CSC (100C), sem aditivação de vidro, apresenta as fases quartzo (SiO_2), esclaíta (Cr_2O_3) e magnesiocromita (MgCr_3O_4), na sua composição para todas temperaturas ensaiadas. Estas fases já haviam sido detectadas na CSC antes da queima, exceto a magnesiocromita.

Embora tenha sido constatado Mg na análise química por ICP, a presença de MgO não foi identificada em nenhuma fase mineralógica na CSC *in natura*, provavelmente, pela pequena quantidade (cerca de 3% segundo a análise química), inferior ao necessário para a detecção por difração de raios X. Somente a partir de reações do óxido de magnésio com o óxido de cromo é que surge uma fase detectável, a magnesiocromita, constatada na análise mineralógica do corpo cerâmico 100C, queimado a 750°C.

A partir da temperatura de 800°C, verifica-se a presença do cromo hexavalente sob forma de cromato de magnésio (MgCrO_4), não presente originalmente na CSC. Uma explicação para este fato pode ser a utilizada por Bray

(1985) e Weyl (1999). Segundo estes autores, na presença de álcalis e em altas temperaturas, o Cr^{+3} é oxidado a Cr^{+6} .

A formação do MgCrO_4 para temperaturas acima de 800°C é, provavelmente, o que justificaria a maior lixiviação do cromo da amostra 100C (Figura 6.2) para os corpos cerâmicos obtidos com temperaturas de queima a partir dessa temperatura, já que este composto é bastante solúvel em água. Porém, pode-se supor que, embora não tendo sido detectada por difração de raios X, esta fase, provavelmente, também esteja presente nos corpos cerâmicos a 750°C , haja vista, a concentração de cromo no lixiviado para os corpos cerâmicos 90V queimados nessa temperatura. A não detecção do MgCrO_4 nos corpos cerâmicos a 750°C , deve-se, provavelmente, a presença da mesma em quantidade inferior a 3% (limite de detecção por difração de raios X)

De acordo com Weyl (1999), Cr_2O_3 e SiO_2 são praticamente imiscíveis quando em estado fundido. A solubilidade de Cr_2O_3 em vidros é tipicamente baixa, exceto quando o vidro apresenta alto teor de álcalis. De fato, pela Tabela 6.1 não é possível constatar nenhum composto de Cr_2O_3 com SiO_2 , apesar desses óxidos estarem presentes em todos os corpos cerâmicos investigados. Também, a Tabela 6.2, onde são apresentados os mapeamentos (por imagem MEV - aumento de 1000 vezes) dos elementos detectados nos corpos cerâmicos 100C, permite constatar que as imagens para o Cr e Si são complementares para todas as temperaturas de queima investigadas. Na mesma Tabela 6.2, inclui-se o mapeamento do elemento O.

A amostra 40V apresentou as mesmas fases em todas as temperaturas de ensaio, exceto o cromato de sódio que está presente até a temperatura de 800°C , permanecendo a partir desta temperatura apenas o dicromato de sódio, como pode ser visto na Tabela 6.1. A lixiviação do cromo da amostra 40V (Figura 6.2) decai com o aumento da temperatura assim como para os corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações com maior adição de vidro.

De acordo com Nietz *apud* Bernardes (1997), a formação do cromato de Na inicia na temperatura de 200°C , e ocorre de acordo com a Equação 6.1.



TABELA 6.1 - Fases presentes, determinadas por difração de raios X nos corpos cerâmicos obtidos a partir das diferentes formulações, em função de suas temperaturas de queimas.

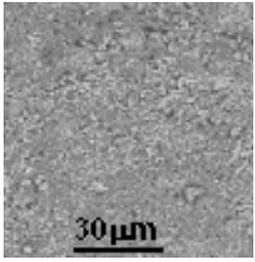
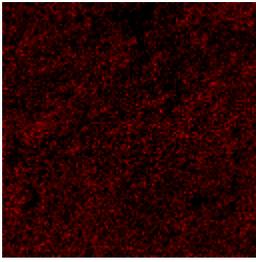
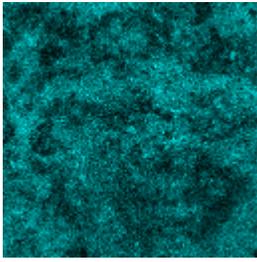
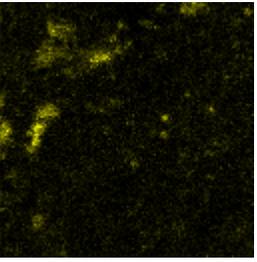
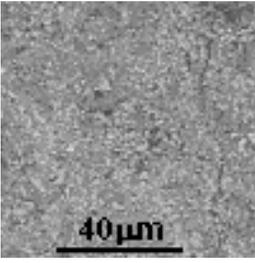
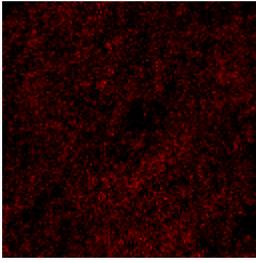
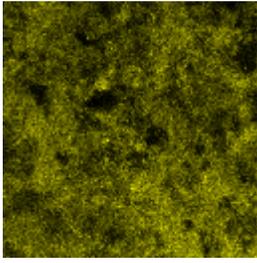
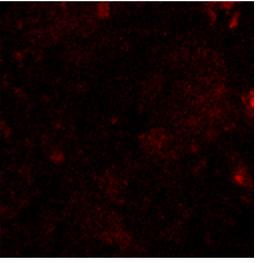
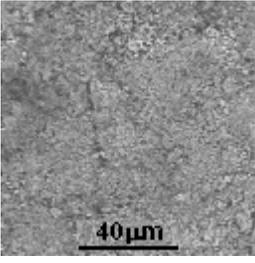
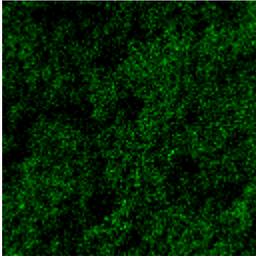
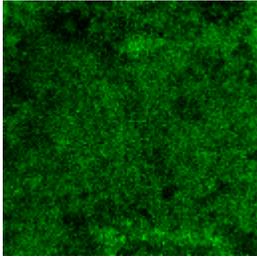
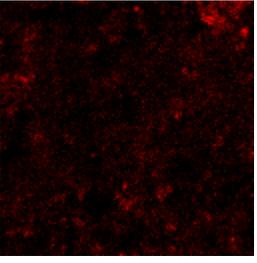
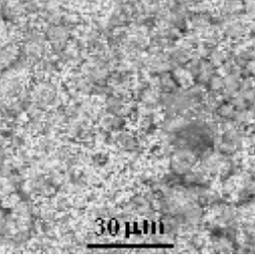
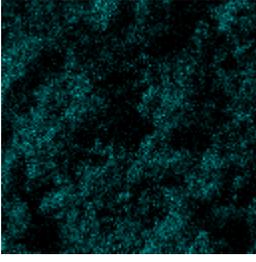
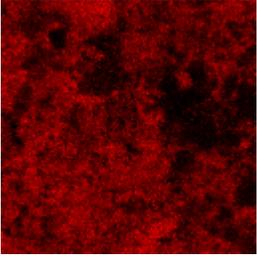
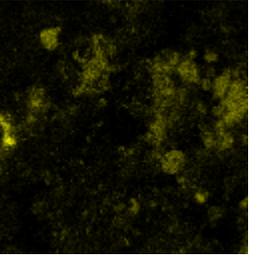
	Temperatura de queima (°C)			
	750	800	950	1000
CSC Fases originais na CSC: Quartzo Anidrita Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ CaSO ₄ .2H ₂ O Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ NaCaAlSi ₂ O ₇ Escolaíta 100C	Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Akermanita Anidrita Escolaíta Magésiocromita	Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Akermanita Anidrita Escolaíta Magésiocromita Cromato de magnésio	Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Akermanita Anidrita Escolaíta Magésiocromita Cromato de magnésio	Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Akermanita Anidrita Escolaíta Magésiocromita Cromato de magnésio
40V	Quartzo Clinoestatite Cristobalita Óxido de bário Diopsídio Wollastonita-1A Sulfeto de K Escolaíta Na ₂ Cr ₂ O ₇ Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Quartzo Clinoestatite Cristobalita Óxido de bário Diopsídio Wollastonita-1A Sulfeto de K Escolaíta Na ₂ Cr ₂ O ₇ Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Quartzo Clinoestatite Cristobalita Óxido de Ba Diopsídio Wollastonita-1A Sulfeto de K Escolaíta Na ₂ Cr ₂ O ₇	Quartzo Clinoestatite Cristobalita Óxido de Ba Diopsídio Wollastonita-1A Sulfeto de K Escolaíta Na ₂ Cr ₂ O ₇
70V	Quartzo Cristobalita Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Quartzo Cristobalita Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Wollastonita-2M Cristobalita Clinoestatite Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Quartzo Wollastonita-2M Cristobalita Clinoestatite Escolaíta
80V	Cristobalita Fosfato de alumínio Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Cristobalita Fosfato de alumínio Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Cristobalita Wollastonita-2M Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Clinoestatite Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Cristobalita Wollastonita-2M Quartzo Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Clinoestatite Escolaíta
90V	Cristobalita Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Quartzo Sulfato de sódio() Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Cristobalita Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Quartzo Sulfato de sódio() Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O	Cristobalita Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Quartzo Sulfato de sódio() Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ Escolaíta Na ₂ Cr ₂ O ₇	Cristobalita Na ₂ Ca ₃ Si ₆ O ₁₆ Tridimita Quartzo Sulfato de sódio Alumina Escolaíta Na ₂ CrO ₄ .H ₂ O

Clinoestatite= MgSiO₃ Cromato de sódio= Na₂CrO₄.4H₂O Akermanita= Ca₂MgSiO₇ Fosfato de alumínio= AlPO₄ Anidrita= CaSO₄
Wollastonita-2M= CaSiO₃ Magésiocromita= MgCr₂O₄ Sulfato de sódio= Na₂S₂O₃ Diopsídio= (Ca(Mg,Al) (Si, Al)₂O₆ Óxido de sódio/cromo= Na₂Cr₂O₇ Cromato de magnésio= MgCrO₄

Isto pode ser verificado na Tabela 6.1 onde já na temperatura de 750°C encontra-se a presença de fases cromato. A maior lixiviação do cromo nas temperaturas de 750 e 800°C está, provavelmente, associada à presença das fases cromato e dicromato de sódio nessas temperaturas. Conforme exposto

anteriormente, com o aumento da temperatura para 950 e 1000°C, a fase cromato de sódio não é mais detectada, apenas a fase dicromato de sódio. Logo, a diminuição da lixiviação do cromo nos corpos cerâmicos nessas temperaturas deve também estar associada a uma menor quantidade de fases com cromo hexavalente.

TABELA 6.2 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico CSC, queimado nas temperaturas de 750°C, 800°C, 950°C e 1000°C: elementos O, Cr e Si.

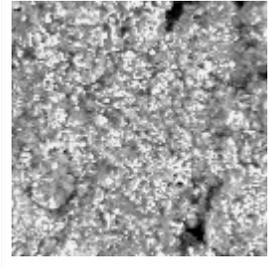
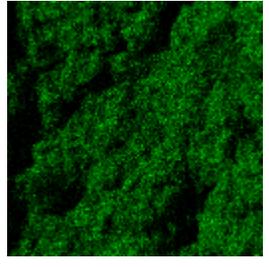
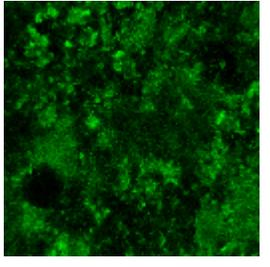
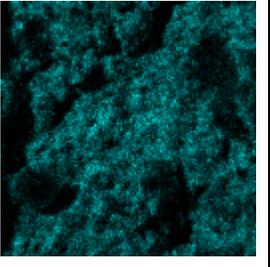
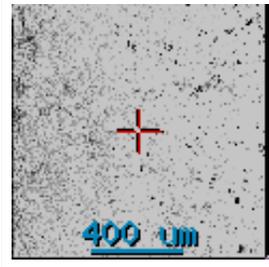
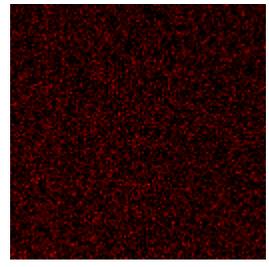
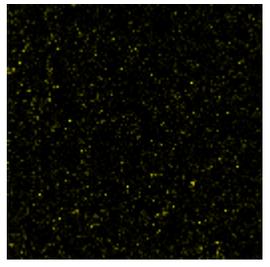
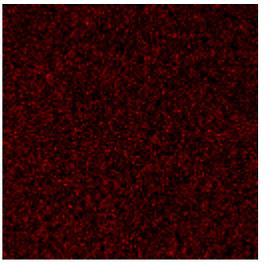
			
CSC -750°C	O	Cr	Si
			
100C -800°C	O	Cr	Si
			
100C -950°C	O	Cr	Si
			
100C – 1000°C	O	Cr	Si

O gráfico de estabilidade das espécies iônicas em função do pH para o sistema envolvido no ensaio de lixiviação realizado com os corpos cerâmicos

sódio, detectadas por difração de raios X. Comparando-se o mapeamento dos corpos cerâmicos queimados a 800°C e 1000°C, pode-se verificar uma maior homogeneidade das fases nesse último, possivelmente devido à maior quantidade de fase vítrea pela maior temperatura de queima.

Embora a presença de cromatos em ambos corpos cerâmicos 40V, queimados a 800°C e 1000°C, a microestrutura mais fechada e com maior quantidade de fase vítrea do corpo cerâmico 40V pode explicar também a menor lixiviação do cromo.

TABELA 6.3 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 40V, queimado nas temperaturas de 800°C e 1000°C: elementos Na, Cr e O.

			
40V-800°C	O	Cr	Na
			
40V-1000°C	O	Cr	Na

Assim, o aumento de fases lixiviáveis, como cromatos de sódio, a partir da reação do sódio, do vidro sodo-cálcico e do cromo da CSC, explicaria o aumento da lixiviação dos corpos cerâmicos com o aumento de vidro na formulação. Por outro lado, o aumento da temperatura diminuiria a porosidade aberta (Figura 6.3) via formação de fase vítrea, explicando a diminuição da lixiviação com o aumento da temperatura de queima dos corpos cerâmicos. Esses processos não seriam concorrentes entre si, porém têm, como se supõe, papéis opostos no tocante à lixiviação.

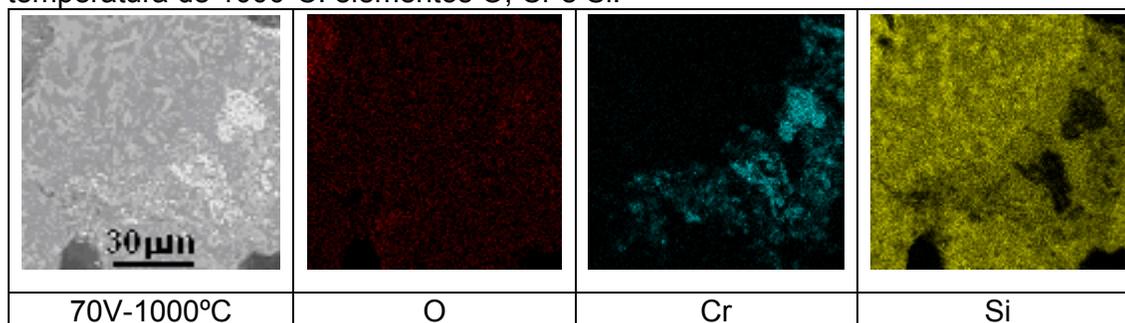
A interpretação dos resultados obtidos para os corpos cerâmicos formulados com 70% em peso de vidro (70V) a partir dos dados da Tabela 6.1 vai na mesma

direção. Para as temperaturas de queima de 750 e 800°C, verifica-se a presença das fases escolaita e cromato de sódio. A formação de novas fases começa na temperatura de 950°C, onde aparecem as fases wollastonita (CaSiO_3), clinoenstatita (MgSiO_3) e $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$.

A fase cromato de sódio está presente nos corpos cerâmicos queimados até a temperatura de 950°C, o que explicaria a alta lixiviação apresentada para os corpos cerâmicos queimados a esta temperatura (Figura 6.1). Já a lixiviação do cromo para o corpo cerâmico 70V queimado a 1000°C (74mg/L) foi significativamente menor se comparado ao valor para a amostra 70V queimada a 750°C, que foi da ordem de 1700mg/L.

A análise dos mapeamentos (por imagem MEV - aumento de 1000 x) dos elementos O, Cr e Si, detectados no corpo cerâmico 70V, queimado a 1000°C (Tabela 6.4), permite verificar que parte do cromo, não todo, é coincidente com a presença de silício. Como não foi detectada fase cristalina de cromo com silício nesses corpos cerâmicos, supõe-se com boa base de que parte do cromo, a coincidente com o silício, está incorporada à fase vítrea, tornando-o menos susceptível à lixiviação.

TABELA 6.4 - Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 70V, queimado na temperatura de 1000°C: elementos O, Cr e Si.

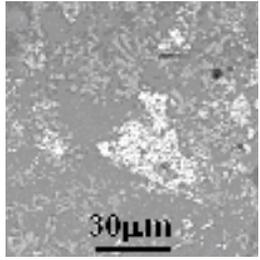
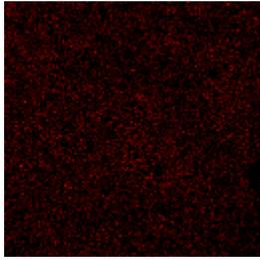
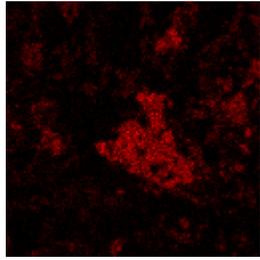
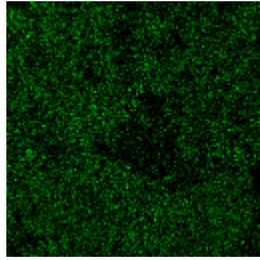
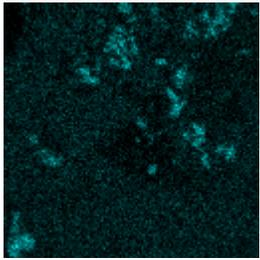
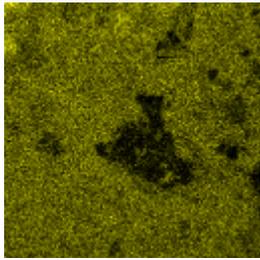


Para os corpos cerâmicos 80V, a análise dos dados da Tabela 6.1 leva às mesmas constatações. Os corpos cerâmicos 80V apresentam as mesmas fases até a temperatura de 950°C. Destaca-se que na temperatura de 1000°C, desaparece o cromato de sódio (Na_2CrO_4). Logo, pode-se inferir que nesta temperatura, o cromato de sódio foi incorporado na fase vítrea diminuindo assim a lixiviação do cromo, conforme a Figura 6.2.

A Tabela 6.5 apresenta o mapeamento por imagem dos elementos O, Cr, Na, Ca e Si, para um corpo cerâmico 80V, queimado a 1000°C. Por este mapeamento, fica evidenciada a presença da fase escolaita, única fase com cromo detectada por difração de raios X nesta temperatura de queima. Esta fase aparece na micrografia do corpo cerâmico 80V da Tabela 6.5, como uma fase destacadamente mais clara, constituída unicamente por Cr e O (Cr_2O_3).

Porém, pode-se também verificar outras regiões onde há a detecção simultânea do cromo e dos elementos O, Si, Ca, e Na. Como não foi verificada por difração de raios X qualquer outra fase cristalina com a presença de cromo na temperatura de 1000°C, há duas hipóteses: uma, a fase cristalina formada é quantitativamente irrelevante, menor que o nível de detecção por difração de raios X; ou outra, mais provável, a de que o cromo estaria encapsulado pela fase vítrea formada preponderantemente pelos elementos Si, O, Na e Ca, da composição do vidro sodo-cálcico, utilizado na formulação dos corpos cerâmicos investigados. Isto explicaria a menor lixiviação do cromo para os corpos cerâmicos 80V nessa temperatura de queima (Figura 6.2), conforme antes observado para os corpos cerâmicos 40V e 70V.

TABELA 6.5 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 80V, queimado na temperatura de 1000°C: elementos O, Cr, Na, Ca e Si.

			
80V-1000°C	O	Cr	Na
			
Ca	Si		

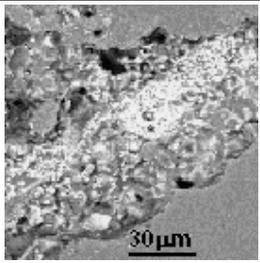
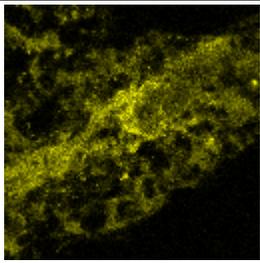
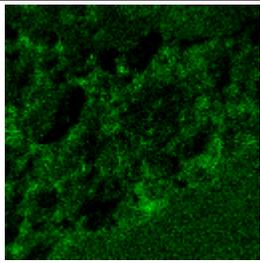
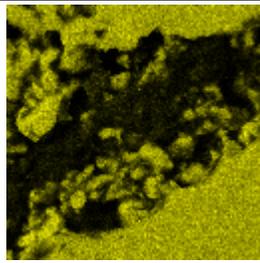
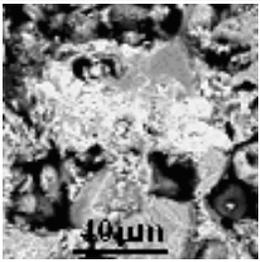
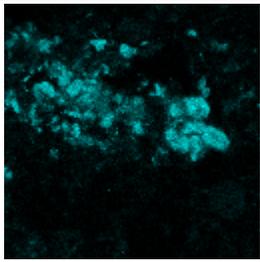
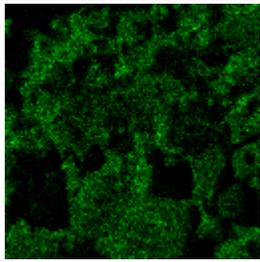
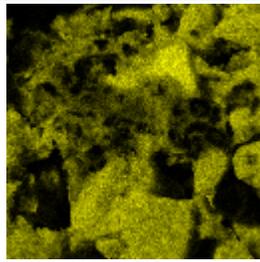
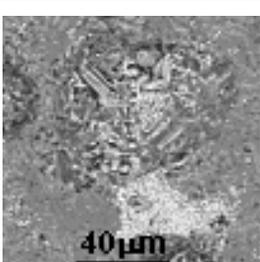
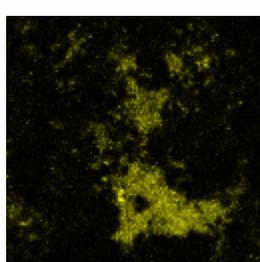
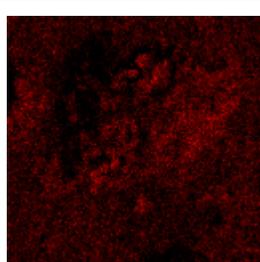
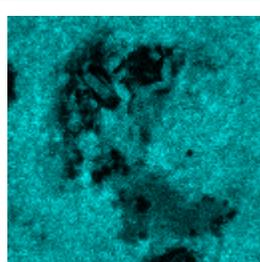
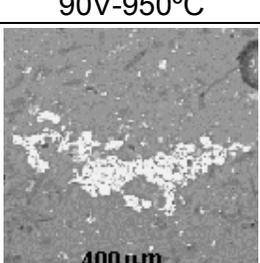
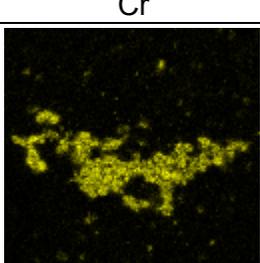
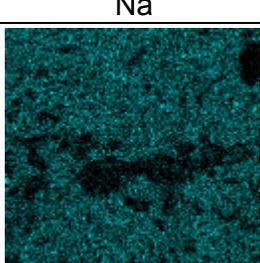
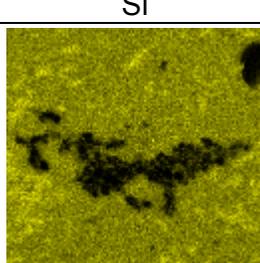
A Tabela 6.1 apresenta ainda os resultados obtidos para os corpos cerâmicos 90V. Para todas as temperaturas de queima, foi constatada a presença de cromato de sódio, composto solúvel. Isto explicaria a elevada lixiviação do cromo para todas as temperaturas investigadas.

O mapeamento dos elementos Cr, Na e Si dos corpos cerâmicos 90V, para todas as temperaturas de queima, apresentado na Tabela 6.6, permite constatar que, para as temperaturas mais elevadas (950°C e 1000°C), o Na e o Cr estão mais nitidamente separados que para as temperaturas mais baixas (750°C e 850°C). Entretanto, na análise mineralógica por difração de raios X, apresentada na Tabela 6.1, a fase cromato de sódio está presente para todas as temperaturas de queima. A maior separação entre cromo e sódio constatada pelo mapeamento dos corpos cerâmicos 90V queimados a temperaturas mais elevadas faz supor, então, que nessas temperaturas a presença do cromato é menos intensa, o que acarretaria em uma menor lixiviação do cromo nestas temperaturas, o que confere com os dados da Figura 6.2.

A escolaita é a fase presente em todas as temperaturas de queima investigadas, preponderantemente imobilizando o Cr. O Na, assim como o Si, têm mapeamentos similares como prováveis constituintes da fase vítrea no corpo cerâmico. Seria então essa fase vítrea fator de imobilização para o cromo no corpo cerâmico. Isto possivelmente ocorreria à custa do cromato de sódio: o Na do cromato de sódio reagiria com a fase vítrea e o cromo seria reduzido a Cr^{+3} . Esta constatação pode ser subsidiada novamente pelas micrografias (por MEV) dos corpos cerâmicos 90V, com temperaturas de queima crescentes, apresentadas na Figura 6.6.

Pela análise da Figura 6.6, pode-se observar a presença da fase escolaita distribuída na microestrutura do corpo cerâmico 90V. Além disso, pode-se constatar a maior área superficial para menores temperaturas de queima, com o que a lixiviação tenderia a se intensificar. Assim, fases lixiviáveis como o cromato de sódio teriam então maior área de reatividade com o meio lixiviante.

TABELA 6.6 - Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 90V, queimado na temperatura de 750°C, 800°C, 950°C e 1000°C: elementos Cr, Na e Si.

			
90V-750°C	Cr	Na	Si
			
90V-800	Cr	Na	Si
			
90V-950°C	Cr	Na	Si
			
90V-1000°C	Cr	Na	Si

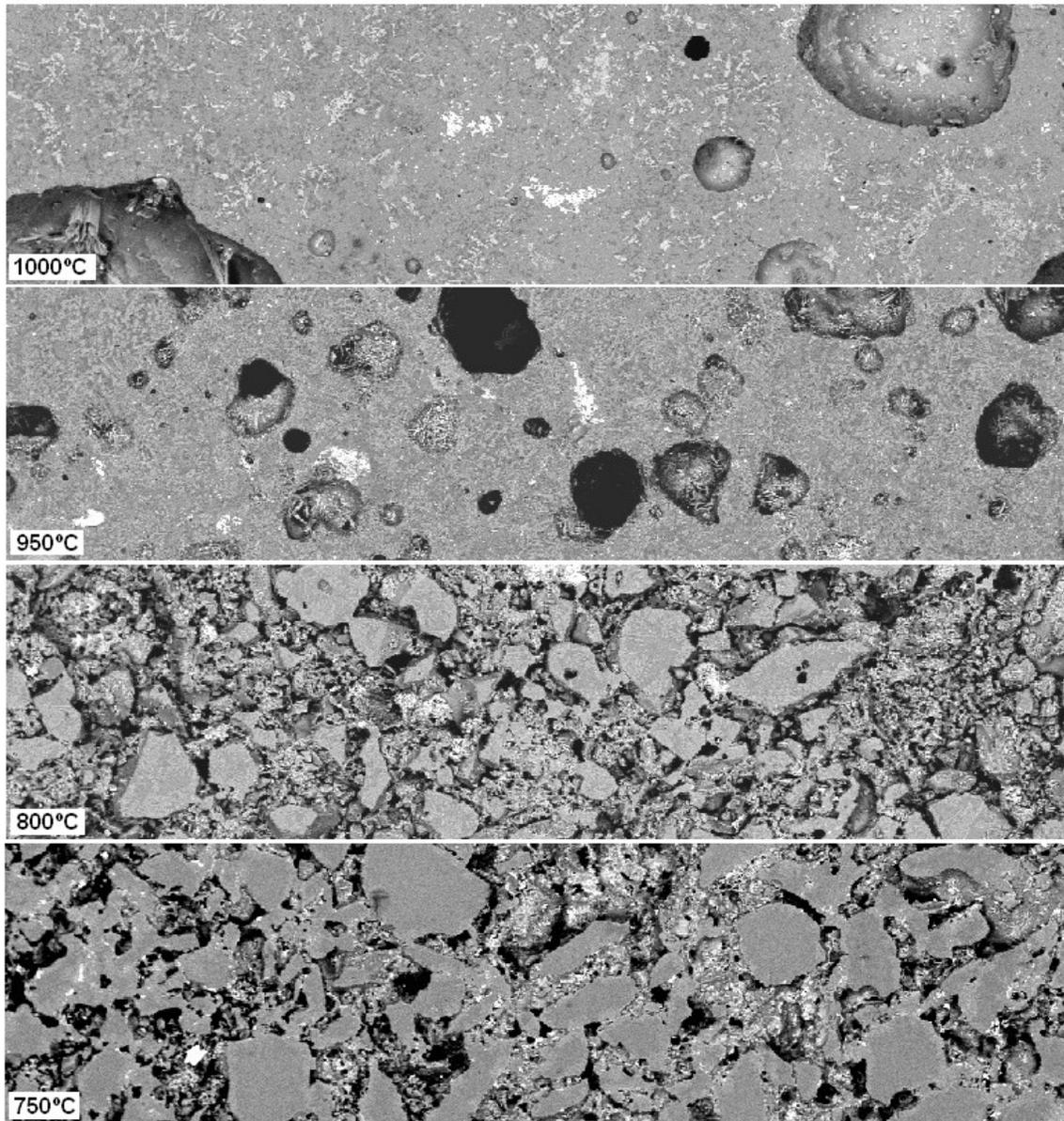


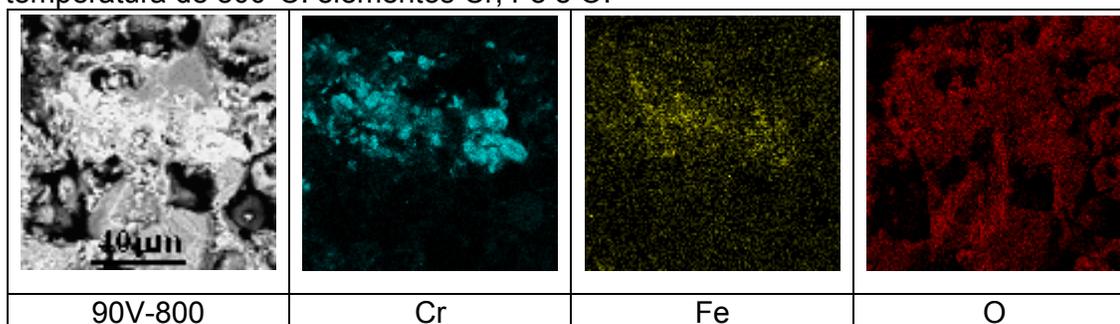
FIGURA 6.6 – Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 90V com a temperatura de queima crescente.

Segundo Anak e Güldal (1980), a razão entre Cr^{+3} e Cr^{+6} em um vidro sodocálcico é sensível a outros agentes redutores e oxidantes no vidro. A efetividade destes agentes varia de um para o outro. Entre esses, o Fe^{+2} é o mais efetivo de todos os agentes redutores, reduzindo o Cr^{+6} a Cr^{+3} , mesmo na presença de agentes oxidantes muito fortes como sulfato de sódio. A CSC apresenta cerca de 3,8% de Fe em sua composição química, a formulação 90V conteria apenas então cerca de 0,38% de Fe. Esta quantidade de Fe seria insuficiente para, nas condições de queima, reduzir o cromo hexavalente do vidro, mais ainda, considerando que seu

estado. Entretanto, o mapeamento do íon Fe no corpo cerâmico 90V, queimado a temperatura de 800°C, apresentado na Tabela 6.7 permite constatar uma evidência da proximidade entre o cromo e o ferro no corpo cerâmico, necessária para que o ferro possa atuar como agente redutor do íon cromo hexavalente.

No entanto, se a efetividade do Fe como agente redutor para o Cr⁺⁶ na fase vítrea dos corpos cerâmicos investigados depende da quantidade de Fe⁺² e de fase vítrea presentes, ambas função da quantidade de vidro na formulação e a última, função da temperatura de queima, pode-se supô-la desprezível no processo de imobilização/mobilização do cromo no corpo cerâmico formulado com CSC e vidro.

TABELA 6.7 – Mapeamento por imagem do corpo cerâmico 90V, queimado na temperatura de 800°C: elementos Cr, Fe e O.



K. Fuwa *apud* Weyl (1999) substituiu quantidades crescentes de CaO por Cr₂O₃ em diferentes tipos de vidros e constatou que os vidros de lítio são melhores solventes para o óxido de cromo do que vidros sodo-cálcicos, e que esta solubilidade diminui com a diminuição da temperatura. Foi constatada também uma segregação do óxido de cromo a partir da estrutura vítrea, formando finas placas de cor esmeralda.

No aprofundamento da questão sobre quais seriam os principais agentes da imobilização do cromo na estrutura do corpo cerâmico formulado com vidro, substituiu-se a CSC por óxido de cromo de pureza analítica (formulação denominada cromo-vidro), além de adicionar-se óxidos de outros elementos, também de pureza analítica (formulações denominadas cromo-vidro-óxido – ver Tabela 5.6). O critério utilizado para definição dos mesmos foi a presença majoritária na composição química da CSC, exceto para o TiO₂ que foi definido em função de ser um excelente fundente, o que poderia propiciar uma maior densificação dos corpos cerâmicos, possibilitando assim extrapolar o papel da densificação na lixiviação do íon cromo.

A Figura 6.7 apresenta, primeiramente, a concentração de cromo total lixiviado a partir do corpo cerâmico formulado com vidro e 5% de Cr_2O_3 (5Cr), em função da temperatura de queima utilizada.

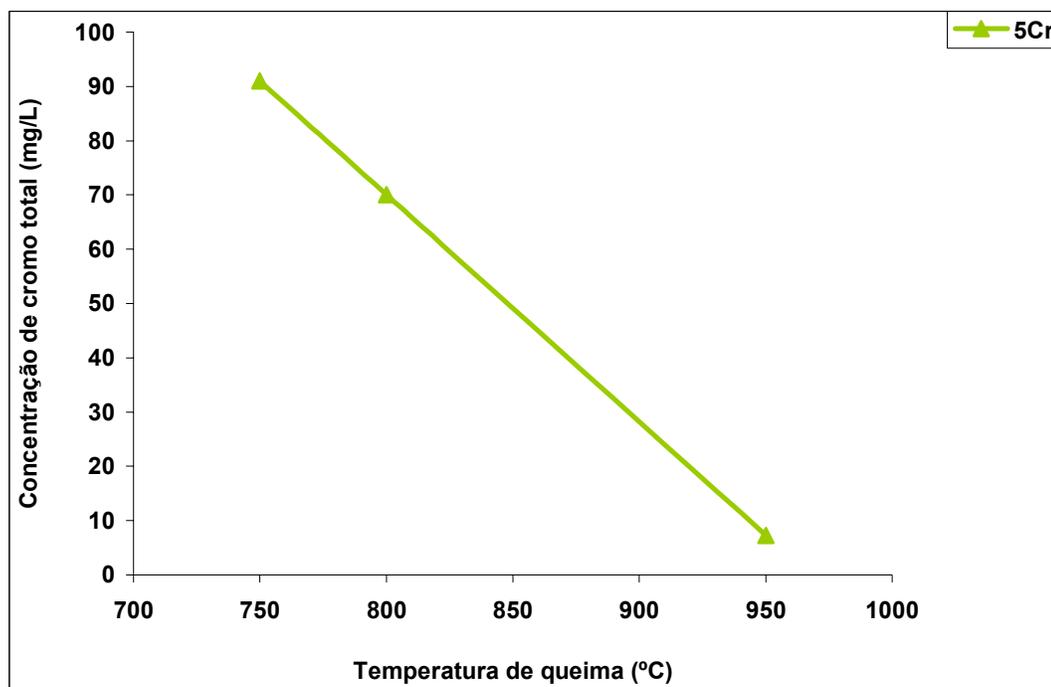


FIGURA 6.7 – Concentração de cromo total lixiviado dos corpos cerâmicos obtidos a partir da formulação 5Cr (5% de Cr_2O_3 + 95 % de vidro), em função da temperatura de queima utilizada.

Pode-se verificar que a lixiviação do cromo diminui com o aumento da temperatura de queima, chegando a uma diferença da ordem de 12 vezes, entre as temperaturas de 750°C (91 mg/L) e 950°C (7,3 mg/L). Aqui, poder-se-ia associar a menor lixiviação com a crescente densificação do corpo cerâmico, obtida para temperaturas de queima crescentes. De fato, como pode ser visto na Figura 6.8, onde é apresentada a variação da absorção de água dos mesmos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima, verifica-se um perfil de comportamento semelhante ao da lixiviação (Figura 6.7). Os resultados obtidos indicam que o aumento da temperatura de queima promoveu nos corpos cerâmicos uma redução na absorção de água e um aumento da retração linear, portanto, uma maior densificação do corpo cerâmico, reduzindo desta forma a área de contato disponível para a lixiviação.

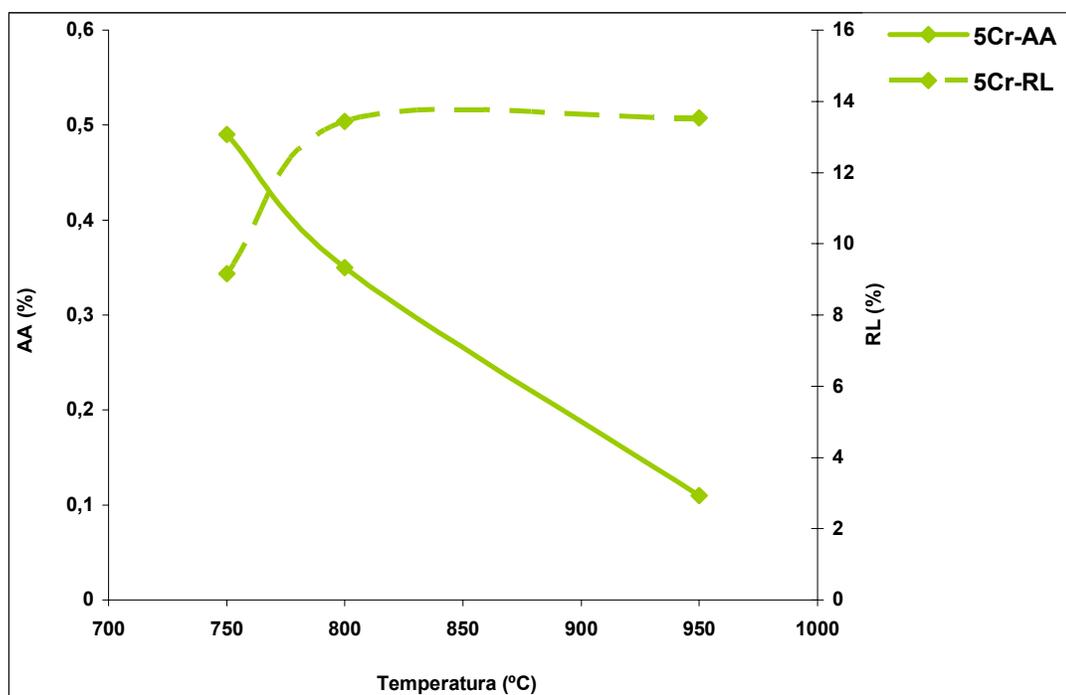


FIGURA 6.8 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) dos corpos cerâmicos obtidos a partir da formulação 5Cr (5% de Cr₂O₃+ 95% de vidro), em diferentes temperaturas de queima.

Entretanto, a densificação dos corpos cerâmicos não excluiria o papel das fases presentes, e sua transformação em função da temperatura, como visto anteriormente. A Figura 6.9 apresenta micrografias dos corpos cerâmicos da formulação 5Cr para temperaturas crescentes de queima. Pode-se constatar, comparando-se estas micrografias com as dos corpos cerâmicos da série 90V (Figura 6.6), uma nítida maior densificação, ou mesmo vitrificação da microestrutura dos corpos cerâmicos 5Cr, bem superiores para as mesmas temperaturas de queima.

Aqui, o papel de outros constituintes poderia ser bastante significativo sobre a lixiviação do íon cromo. A Tabela 6.8 apresenta um resumo geral das fases presentes, a partir da análise mineralógica por difração de raios X dos corpos cerâmicos obtidos com as formulações cromo-vidro e cromo-vidro-óxido, nas diferentes temperaturas de queima. Os respectivos difratogramas encontram-se no Anexo I.

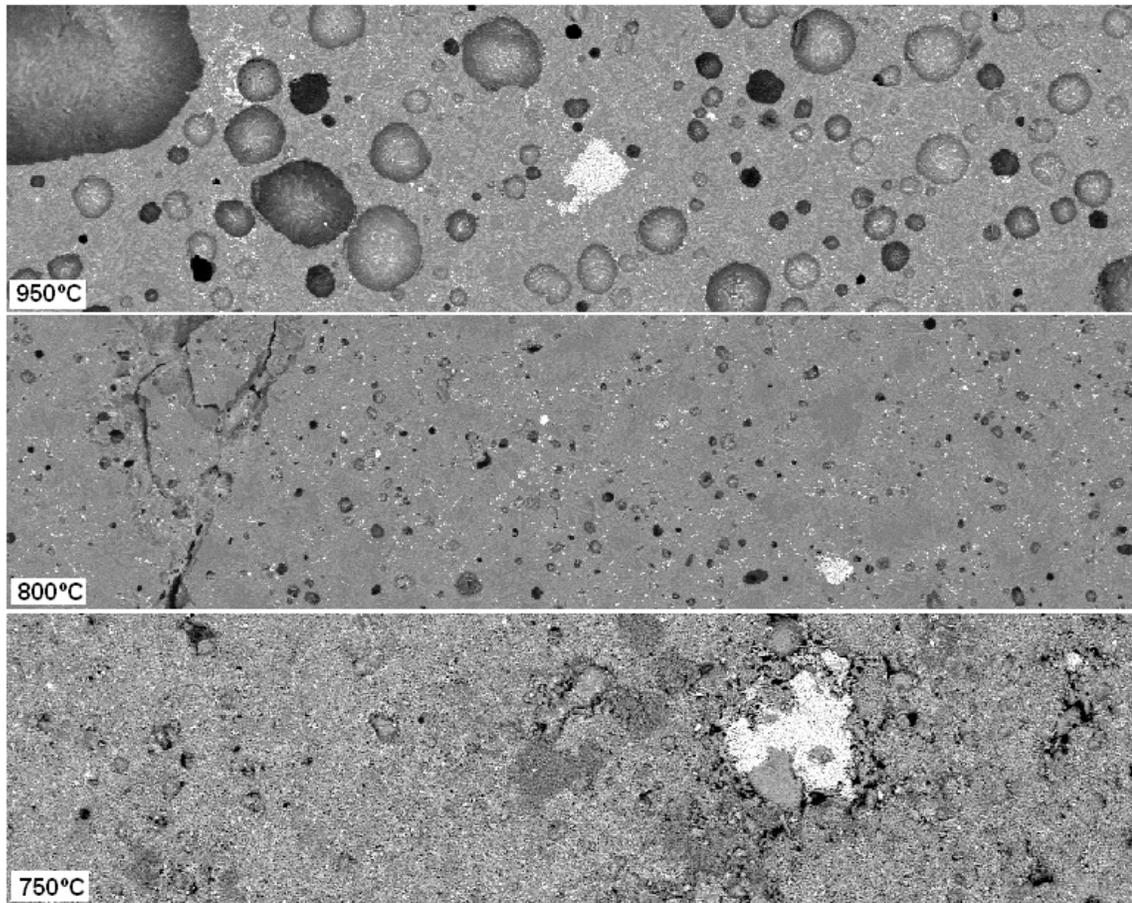


FIGURA 6.9 – Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 5Cr com a temperatura de queima crescente.

Pelos dados da Tabela 6.8, observa-se que o corpo cerâmico 5Cr, na temperatura de 750°C, apresenta as fases quartzo, cristobalita, silicato de cálcio e sódio e escolaíta também presentes nas demais temperaturas de queima. Entretanto, apresenta também a fase cromato de sódio, o que explicaria a grande lixiviação do cromo nesta temperatura de queima, o que pode ser subsidiado pelo mapeamento por imagem da amostra 5Cr, queimada na temperatura de 750°C, apresentada na Tabela 6.9.

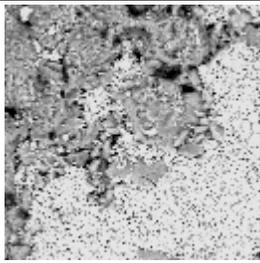
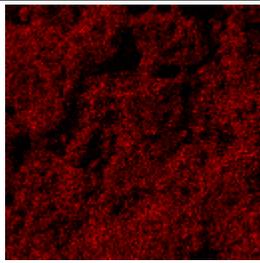
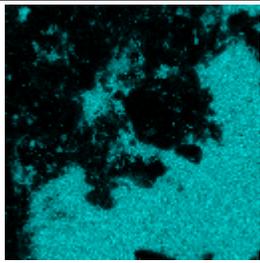
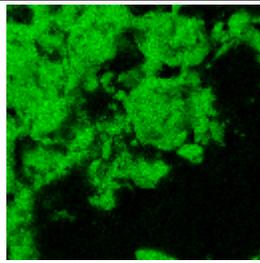
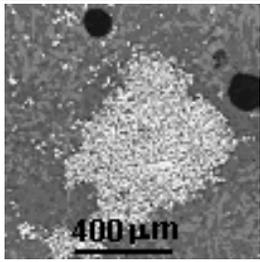
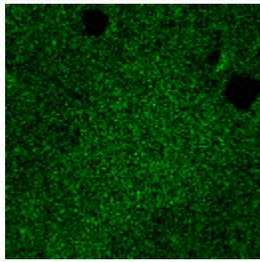
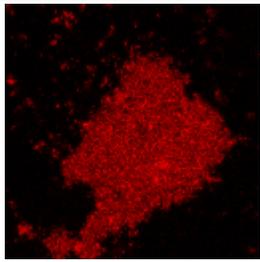
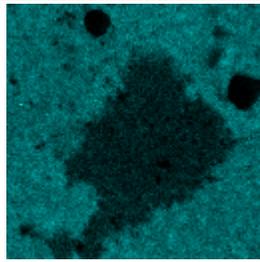
TABELA 6.8 - Fases presentes nos corpos cerâmicos obtidos com as formulações cromo-vidro-óxido.

	Temperatura de queima (°C)			
	750	800	950	1000
5Cr	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca/Na Escolaíta Cromato de sódio	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca/Na Escolaíta	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca/Na Wollastonita Escolaíta	-
5Cr5Na	Quartzo Cristobalita Coríndon Silicato de Ca/Na Escolaíta Cromato de sódio	Quartzo Cristobalita Coríndon Silicato de Ca/Na Escolaíta Cromato de sódio	Quartzo Cristobalita Coríndon Silicato de Ca/Na Escolaíta Cromato de sódio	Quartzo Cristobalita Coríndon Silicato de Ca/ Na Escolaíta Cromato de sódio
5Cr5Ca	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca/Na Wollastonita Coríndon Escolaíta Cosmochlor Cromato de sódio	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca/Na Wollastonita Coríndon Escolaíta Cosmochlor Cromato de sódio	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca/Na Wollastonita Coríndon Mulita Escolaíta Cosmochlor	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca/Na Wollastonita Coríndon Mulita Escolaíta Cosmochlor
5Cr5Ti	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca / Na Coríndon Rutilo Escolaíta	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca / Na Coríndon Rutilo Escolaíta	Quartzo Cristobalita Silicato de Ca / Na Coríndon Rutilo Escolaíta	-
5Cr5Mg /	Quartzo Cristobalita Diopsídio Mulita Escolaíta Cromato de sódio	Quartzo Cristobalita Diopsídio Mulita Escolaíta Cromato de sódio	Quartzo Diopsídio Mulita Coríndon Silicato de Al/Mg Escolaíta	Quartzo Diopsídio Mulita Coríndon Silicato de Al/Mg Escolaíta

Cosmochlor= $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ Diopsídio= $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ Wollastonita= CaSiO_3 Cromato de sódio= $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Pelo mapeamento do Si e do Cr, observa-se nitidamente que não existe cromo na região em que o Si está presente na temperatura de 750°C, onde ocorreu a maior lixiviação do cromo. Na temperatura de 950°C, a de menor lixiviação do cromo, já não está tão delimitada a presença de Si e Cr, o que pode sugerir, como é de se esperar, um aumento da fase vítrea, atuando na diminuição dos poros e, conseqüentemente, minimizando a lixiviação do cromo.

TABELA 6.9 – Mapeamento por Imagem da amostra 5Cr queimada nas temperaturas de 750°C e 950°C.

			
5Cr -750°C	O	Cr	Si
			
5Cr -950°C	O	Cr	Si

As formulações cromo-vidro-óxido, onde foram adicionais, separadamente, 5% dos óxidos (Na_2O , CaO , TiO_2 , MgO), às formulações com cromo e vidro, permitem estimar o papel destes óxidos na imobilização do cromo nos corpos cerâmicos investigados.

A Figura 6.10 apresenta as concentrações de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações com adição de 5% de Na_2O em massas com percentuais variáveis de Cr_2O_3 e vidro, submetidas a diferentes temperaturas de queima, assim denominadas (Tabela 5.6): 5Cr5Na (5% Cr_2O_3 +5% Na_2O +90V), 10Cr5Na (10% Cr_2O_3 +5% Na_2O +85V), 15Cr5Na (15% Cr_2O_3 +5% Na_2O +80V). Os valores dos gráficos foram normalizados em função do teor de cromo de 5%, nas amostras. Os valores originais são apresentados no Anexo II, No mesmo gráfico da Figura 6.10, são inseridos os dados da lixiviação dos corpos cerâmicos da formulação 5Cr, para comparação.

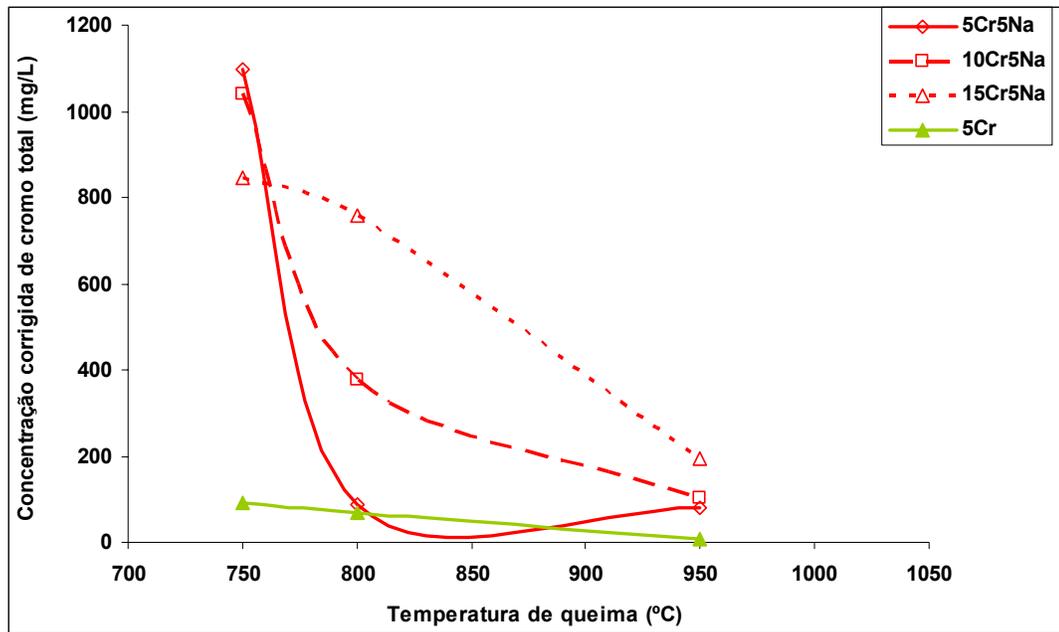


FIGURA 6.10 – Concentração de cromo total lixiviado dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Na, 10Cr5Na, 15Cr5Na e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.

Pela análise do gráfico da Figura 6.10, pode-se observar, além de que os corpos cerâmicos de todas as formulações apresentaram menor concentração de cromo lixiviado para temperaturas de queima crescentes, todas as formulações com adição de óxido de sódio lixiviaram mais o íon cromo do que a formulação somente com 5% de óxido de cromo (5Cr). Portanto, a presença de sódio é um fator de instabilidade do cromo no corpo cerâmico. Das formulações com óxido de sódio, a formulação 5Cr5Na apresentou menor concentração de cromo total lixiviado, em todas as temperaturas de queima.

Interessante observar, a partir dos dados de absorção de água e retração linear (Figura 6.11) dos mesmos corpos cerâmicos da Figura 6.10, que, embora as amostras com maior percentual de cromo tenham apresentado maior absorção de água e menor retração linear na série com óxido de sódio; ou seja, uma menor densificação (o que acarreta em uma maior lixiviação do cromo), o mesmo não é válido quando não há óxido de sódio na formulação. O corpo cerâmico 5Cr, mesmo apresentando menor densificação que o corpo cerâmico 5Cr5Na para todas as temperaturas de queima, lixiviou bem menos íon cromo do que os corpos cerâmicos 5Cr5Na. Assim, mais uma vez emerge a constatação de uma forte relação entre a presença de sódio e a lixiviação do íon cromo no corpo cerâmico com vidro na formulação.

Esta relação fica ainda mais evidenciada na Tabela 6.10 e Figura 6.12, que apresentam os valores da concentração do íon Cr^{+6} e os contrapõem com a do íon Na^{+1} e de outros íons no lixiviado dos corpos cerâmicos da série Cr-vidro-Na.

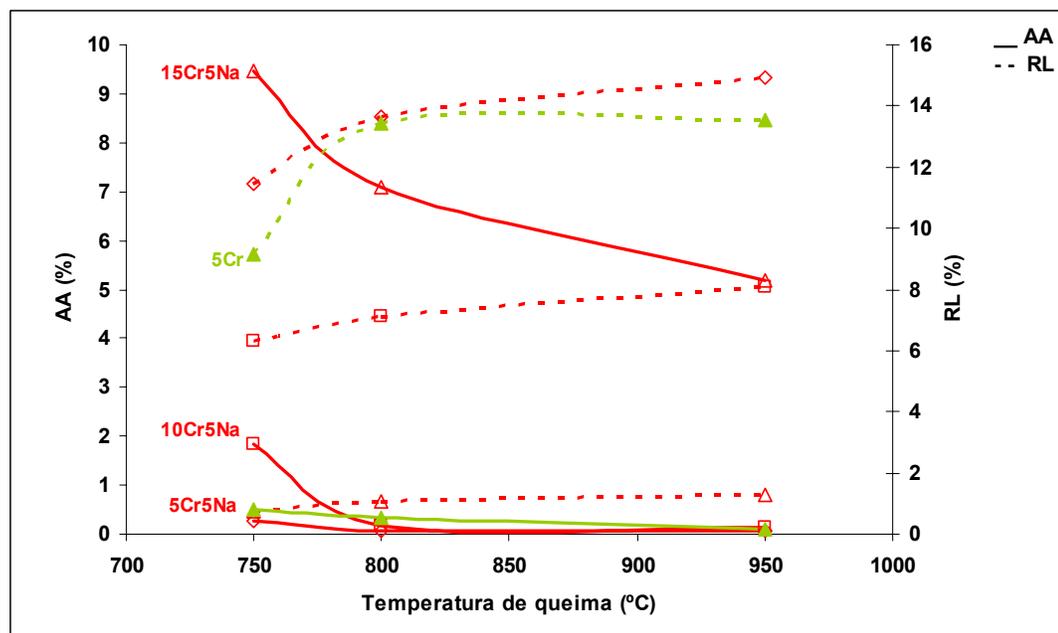


FIGURA 6.11– Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Na, 10Cr5Na, 15Cr5Na e 5Cr.

TABELA 6.10 – Concentração dos íons presentes no lixiviado dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Na, 10Cr5Na e 15Cr5Na, em função da temperatura de queima utilizada.

Temperatura	Formulações	Cr^{+6}	Na	Ca	Mg	Ti	K	Al	Si
750°C	5Cr5Na	1098	1112	368	1,5	<1	30	<0,2	63
	10Cr5Na	2079	1586	403	0,96	<1	57	<0,2	54
	15Cr5Na	2540	1982	387	0,95	<1	76	<0,2	51
800°C	5Cr5Na	87	103	19	0,25	<1	4,6	<0,2	1,2
	10Cr5Na	756	768	51	1,1	<1	31	<0,2	3,8
	15Cr5Na	2276	2419	292	0,82	<1	118	0,4	18
950°C	5Cr5Na	79	91	23	0,92	<1	3,6	1,9	7,3
	10Cr5Na	209	177	29	0,47	<1	9,3	0,8	5,4
	15Cr5Na	580	537	42	0,76	<1	20	1,2	8,1

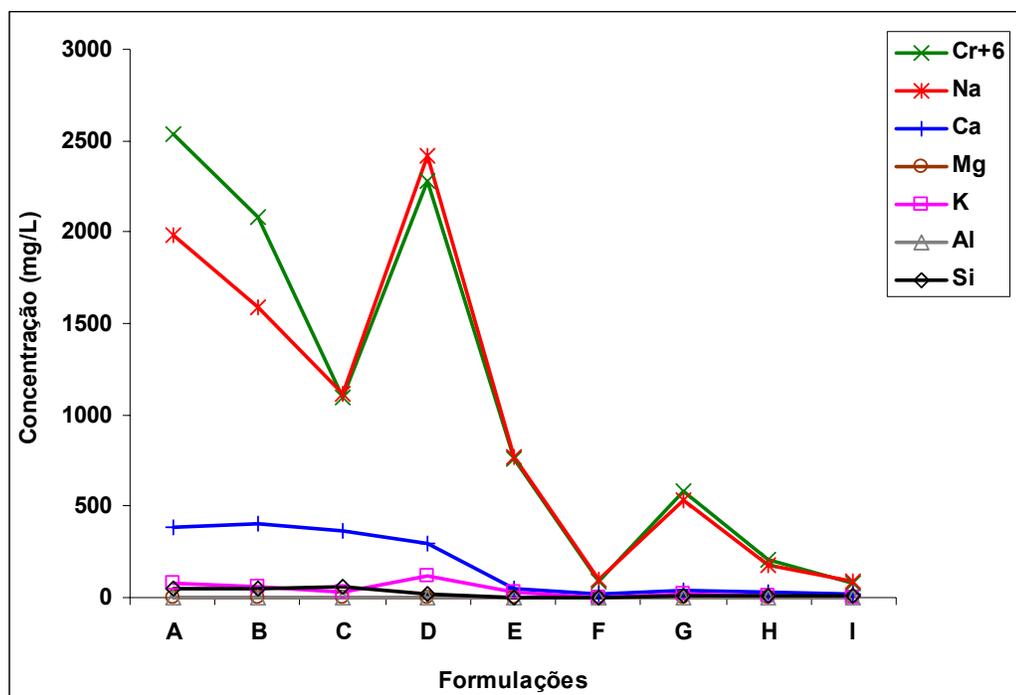


FIGURA 6.12 – Concentração dos íons presentes no lixiviado dos corpos cerâmicos em função da temperatura de queima das seguintes formulações: 750°C(A=15Cr5Na; B=10Cr5Na;C= 5Cr5Na); 800°C (D=15Cr5Na; E=10Cr5Na;F= 5Cr5Na); 950°C(G=15Cr5Na; H=10Cr5Na; I= 5Cr5Na).

Os dados da Tabela 6.10 e Figura 6.12, relativos aos íons Na^{+1} e Cr^{+6} , permitem verificar uma correspondência bastante consistente entre esses dois íons quanto às quantidades lixiviadas. Os valores de outros íons também analisados não apresentaram similar correspondência com as concentrações de Cr^{+6} analisadas. Isto reforça a hipótese de que a presença de Na_2O induz a uma maior lixiviação do cromo em função da formação do cromato de sódio, altamente solúvel, que continua presente nos corpos cerâmicos mesmo em altas temperaturas de queima, fato que pode ser observado na Tabela 6.11 para a formulação 5Cr5Na, queimada a 950°C.

Já em 1640, Van Helmont *apud* John (1995) observou que vidros com excesso de álcalis apresentavam elevada solubilidade em água. Também Kirk *et al* (2002) em um estudo de incorporação de lodo contendo cromo em uma matriz vítrea $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, em temperaturas entre 800°C e 1000°C com patamar de duas horas, atribuiu a lixiviação do cromo à formação de cromatos solúveis de sódio e/ou cálcio.

Os dados da Tabela 6.10 indicam uma lixiviação do íon Ca^{+2} variando com a temperatura de queima dos corpos cerâmicos, acompanhando a diminuição da

lixiviação obtida para os íons Cr^{+6} e Na^{+1} . Isto poderia supor uma concordância com o observado por Kirk *et al.* (2002). No entanto, se comparados os dados da Tabela 6.10, com os valores da lixiviação apenas do vidro (Tabela 6.11), constata-se que a proporção entre a concentração dos íons Na^{+1} e Ca^{+2} no lixiviado não se mantém como na composição do vidro sodo-cálcico utilizado (aproximadamente 1 para 1), mesmo considerando o aporte de óxido de sódio na formulação do corpo cerâmico.

TABELA 6.11 - Lixiviação do vidro sodo-cálcico puro.

	Cr^{+6}	Na	Ca	Mg	Fe	Si	Mn	Al	P	K	Ti
Vidro	-	147	70	2,5	<0,03	62	0,04	<0,2	<0,01	8,2	<1

Assim, reforça-se aqui a suposição do papel da formação de cromato de sódio no corpo cerâmico como fator de solubilização do íon cromo. A diferença ainda entre as concentrações de Cr^{+6} e Na^{+1} , verificada para os corpos cerâmicos 15Cr5Na (A, Figura 6.12) e 10Cr5Na (B, Figura 6.12) queimados a 750°C pode avarar a hipótese de que, pela menor temperatura de queima, há uma menor vitrificação em relação aos corpos cerâmicos queimados nas temperaturas mais elevadas, ou com menor quantidade de óxido de cromo e óxido de sódio.

A adição de CaO às formulações contendo óxido de cromo e vidro fornece mais dados para o exame do papel do íon Ca^{+2} na imobilização do íon Cr^{+6} no corpo cerâmico durante a queima. A Figura 6.13 apresenta as concentrações de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações com 5% de CaO em massas com percentuais variáveis de Cr_2O_3 e vidro, submetidas a diferentes temperaturas de queima. Esses corpos cerâmicos foram assim denominados: 5Cr5Ca (5% Cr_2O_3 +5%CaO+90V), 10Cr5Ca (10% Cr_2O_3 +5%CaO+85V), 15Cr5Ca (15% Cr_2O_3 +5%CaO+80V). Os valores dos gráficos foram normalizados em função do teor de cromo de 5%, nas amostras. Os valores originais são apresentados no Anexo II, No mesmo gráfico da Figura 6.13, são inseridos os dados da lixiviação dos corpos cerâmicos da formulação 5Cr, para comparação.

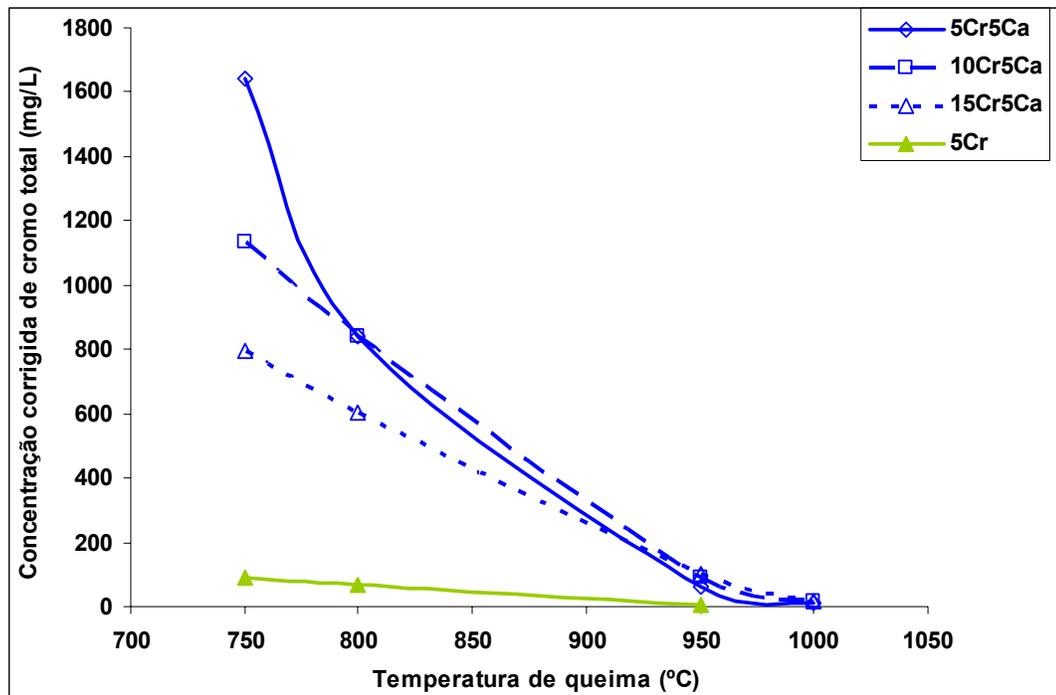


FIGURA 6.13 – Concentração corrigida de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Ca, 10Cr5Ca, 15Cr5Ca e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.

A exemplo da adição de Na_2O na formulação, a adição de CaO promoveu uma maior lixiviação do cromo. Porém, diferentemente do verificado com a adição de óxido de sódio, esta maior lixiviação pode ser associada a menor densificação dos corpos cerâmicos, como pode ser constatado pelo gráfico da Figura 6.14, onde são apresentados absorção de água e retração linear para todos os corpos cerâmicos do gráfico da Figura 6.13.

Analisando-se as fases presentes na formulação 5Cr5Ca, não se observa em nenhuma temperatura a formação de cromato de cálcio, apesar da adição de CaO . No entanto, na temperatura de 750°C foi constatada a presença da fase cromato de sódio, o que corroboraria as afirmações feitas anteriormente de que o íon Na^{+1} , a partir da formação do cromato de sódio, é o responsável pela lixiviação do cromo, diferentemente do exposto por Kirk *et al* (2002) onde a lixiviação do cromo pode estar associada à formação de cromato de cálcio. Porém, o papel de um, não exclui, necessariamente, o papel do outro na solubilização do íon cromo.

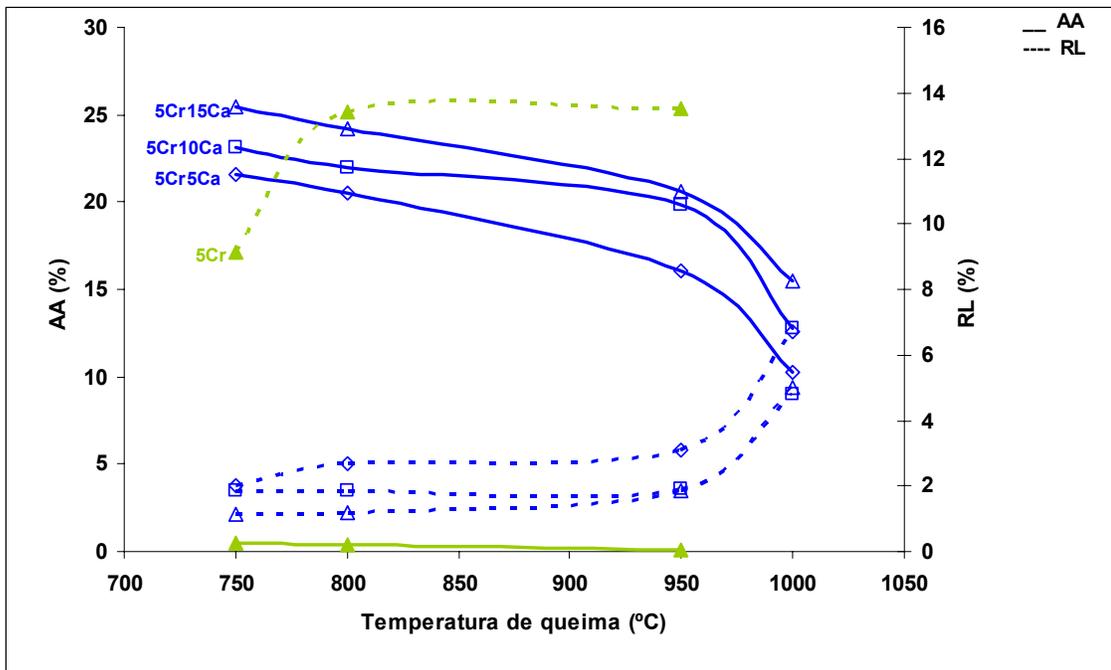


FIGURA 6.14 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Ca, 5Cr10Ca, 5Cr15Ca, incluindo 5Cr.

Uma explicação para a não-formação do cromato de cálcio nestas formulações pode ser a baseada em Iler (1979) e Kalousek (1944), segundo a qual a adição de compostos de cálcio a silicatos de sódio promove a precipitação de silicatos insolúveis. Deste modo, supõe-se que o cálcio presente na formulação esteja todo, ou quase todo, nas fases wollastonita (CaSiO_3) e silicato de cálcio e sódio ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{SiO}_8$). Porém, deve-se destacar a limitação técnica, que exclui da detecção por difração de raios X, fases em quantidades inferiores a 3%.

Portanto, os dados obtidos favorecem inferir uma maior lixiviação do cromo com a adição de óxido de cálcio (maior até do que com a adição de óxido de sódio) à menor densificação obtida nesses corpos cerâmicos. Assim, objetivando intensificar a densificação do corpo cerâmico e avaliar seu efeito na imobilização do íon cromo na matriz vítrea, investigou-se o papel do óxido de titânio em formulações com cromo e vidro.

A Figura 6.15 apresenta as concentrações de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações com adição de 5% de TiO_2 em massas com percentuais variáveis de Cr_2O_3 e vidro, submetidas a diferentes temperaturas de queima, denominadas: 5Cr5Ti (5% Cr_2O_3 +5% TiO_2 +90V), 10Cr5Ti

(10%Cr₂O₃+5%TiO₂+85V), 15Cr5Ti (15% Cr₂O₃ + 5%TiO₂+80V). Os valores dos gráficos foram normalizados em função do teor de cromo de 5%, nas amostras. Os valores originais são apresentados no Anexo II. No mesmo gráfico da Figura 6.15, são inseridos os dados da lixiviação dos corpos cerâmicos da formulação 5Cr, para comparação.

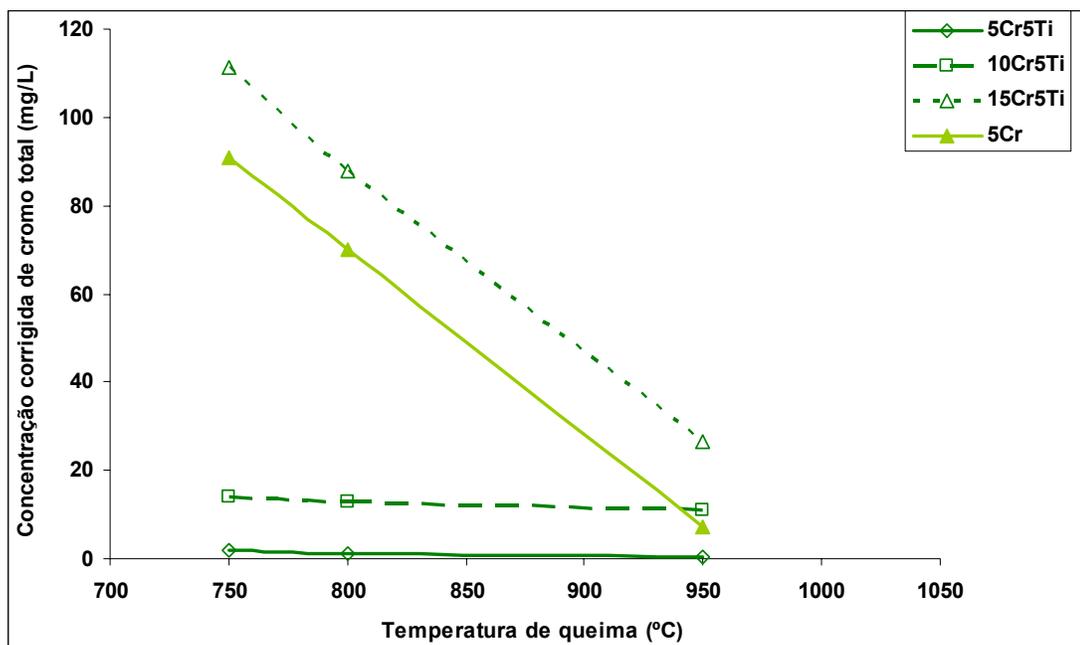


FIGURA 6.15– Concentração corrigida de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Ti, 10Cr5Ti, 15Cr5Ti e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.

Pela Figura 6.16, constata-se, diferentemente do observado nos casos anteriores, que a adição de TiO₂ foi efetiva para atuar na imobilização do íon cromo. Os corpos cerâmicos com 5Cr5Ti e 10Cr5Ti, para quase todas as temperaturas de queima (até 950°C, já que os corpos cerâmicos desta série, quando queimados a 1000°C, apresentaram-se deformados), lixiviaram menos o íon cromo do que o corpo cerâmico 5Cr. Interessante observar que os corpos cerâmicos 10Cr5Ti e 5Cr5Ti, queimados a 750°C e 800°C, lixiviaram bem menos íon cromo do que o corpo cerâmico 5Cr, embora tenham todos apresentado uma absorção de água bastante próxima e bem baixa (<2 %).

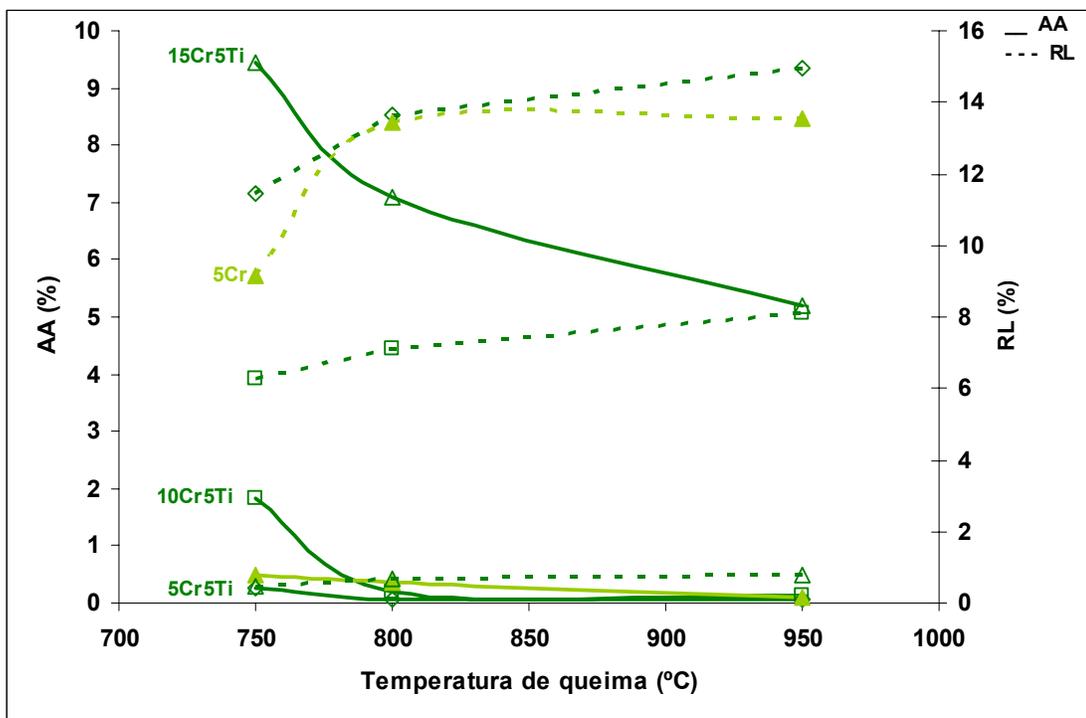


FIGURA 6.16– Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Ti, 10Cr5Ti, 15Cr5Ti e 5Cr.

Através da análise da Tabela 6.8, observa-se que as fases cristalinas presentes na formulação 5Cr5Ti são as mesmas para qualquer temperatura de queima. São elas: esclaíta (Cr_2O_3), quartzo (SiO_2), silicato de cálcio e sódio ($\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_8$), cristobalita (SiO_2), coríndon (Al_2O_3) e rutilo (TiO_2). Não se constatou a formação de cromatos, o que poderia ser esperado em presença de Cr_2O_3 e Na_2O (proveniente do vidro sodo-cálcico). Esta é, provavelmente, a explicação para a baixa lixiviação de cromo desta formulação. Porém, aqui é recorrente a questão da limitação da técnica de difração de raios X, para a detecção de fases em proporção menores onde fases com quantidades inferiores a 3% são de difícil identificação.

A Figura 6.17 apresenta as concentrações de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações com adição de 5% de MgO em massas com percentuais variáveis de Cr_2O_3 e vidro, submetidas a diferentes temperaturas de queima. Assim denominadas: 5Cr5Mg (5% Cr_2O_3 +5%MgO+90V), 10Cr5Mg (10% Cr_2O_3 +5%MgO+85V), 15Cr5Mg (15% Cr_2O_3 +5%MgO+80V). Os valores dos gráficos foram normalizados em função do teor de cromo de 5%, nas amostras. Os valores originais são apresentados no Anexo II, No mesmo gráfico da

Figura 6.17, são inseridos os dados da lixiviação dos corpos cerâmicos da formulação 5Cr, para comparação.

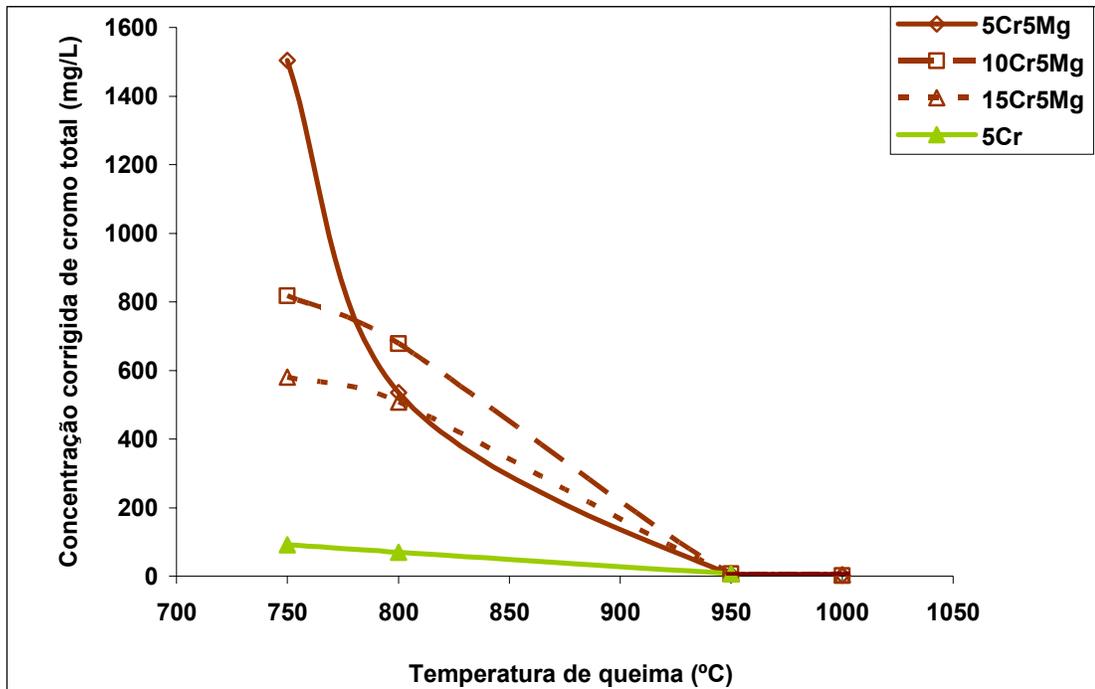


FIGURA 6.17 - Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Mg, 10Cr5Mg, 15Cr5Mg e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada.

Evidencia-se na Figura 6.17, pela lixiviação do íon cromo na temperatura de 950°C, atingindo um valor mínimo de 4,2 mg/L no lixiviado do corpo cerâmico 5Cr5Mg, o efeito da temperatura de queima dos corpos cerâmicos. Na temperatura de 1000°C, as formulações 5Cr5Mg e 10Cr5Mg apresentaram respectivamente 2,2 e 2,7 mg/L de cromo no lixiviado (valores abaixo 5 mg/L, limite estabelecido pela NBR-10004).

O gráfico da Figura 6.18 apresenta os dados de absorção de água e retração linear dos mesmos corpos cerâmicos da Figura 6.17. Por esse gráfico pode-se verificar a intensa densificação que ocorre nas formulações com MgO a partir da temperatura de queima de 800°C. Porém, a obtenção dos valores equivalentes aos obtidos pelo corpo cerâmico 5Cr, quanto à absorção de água, somente ocorreu para a temperatura de queima 1000°C.

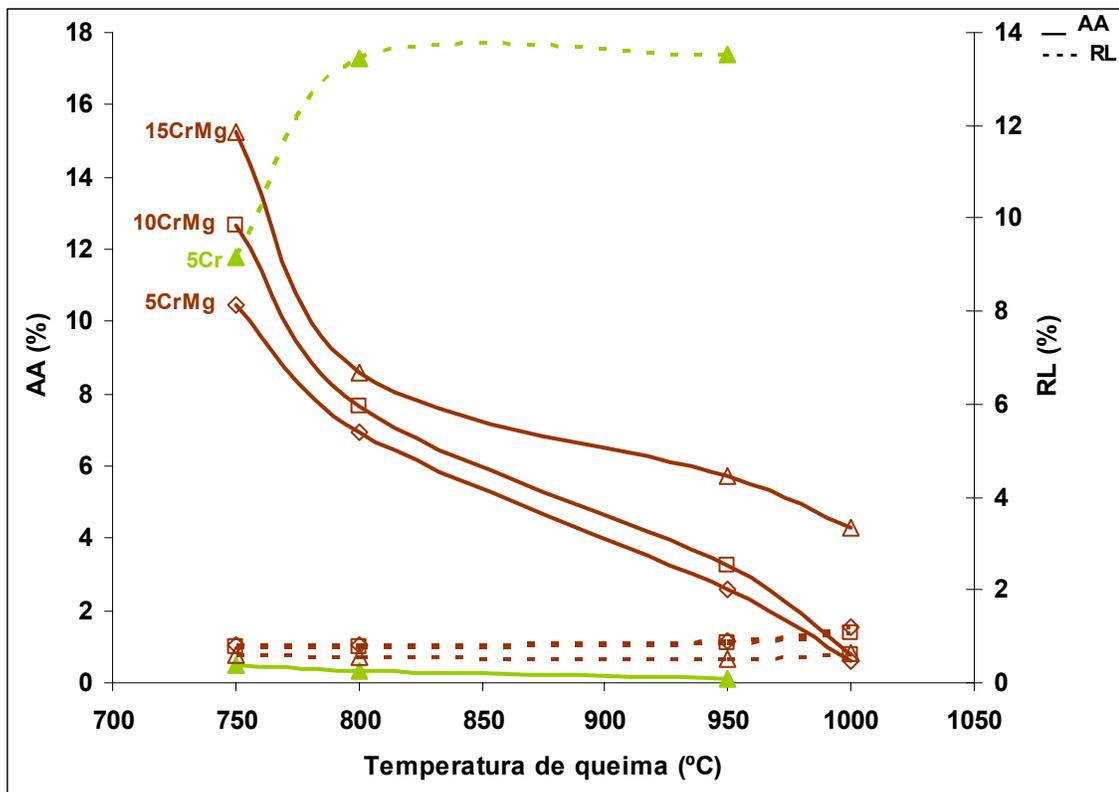


FIGURA 6.18 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL, em função da temperatura de queima) das formulações: 5Cr5Ti, 10Cr5Ti e 15Cr5Ti.

Através da análise da Tabela 6.8, observa-se que o corpo cerâmico 5Cr5Mg apresenta cromato de sódio somente para as temperaturas de queima de 750°C e 800°C, o que é um forte indício para a lixiviação do íon cromo, o que foi confirmado pelos resultados obtidos. A partir de 950°C, inclusive, permanecem as fases cristalinas quartzo (SiO_2), mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) e coríndon (Al_2O_3) e silicato de alumínio e magnésio ($\text{Al}_2\text{MgSi}_2\text{O}_8$), diopsídio $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$, não sendo detectadas as fases cristobalita e cromato de sódio. Esta é, provavelmente, a explicação para a baixa lixiviação de cromo para os corpos cerâmicos queimados acima de 850°C, além da forte diminuição da absorção de água verificada e anteriormente comentada.

A Figura 6.19 apresenta resumidamente a influência da adição dos óxidos Na_2O , CaO , TiO_2 e MgO na lixiviação do cromo. Como pode ser observado, nas temperaturas de 750°C e 800°C, todos os óxidos adicionados, exceto o TiO_2 , proporcionaram uma maior lixiviação do cromo. A formulação com adição de TiO_2 apresentou menores valores de cromo lixiviado em todas as temperaturas de queima

avaliadas atingindo um mínimo de 0,56 mg/L na temperatura de 950°C, seguida pela formulação com adição de MgO que apresentou 2,2 mg/L de cromo no lixiviado dos corpos cerâmicos queimados a 1000°C.

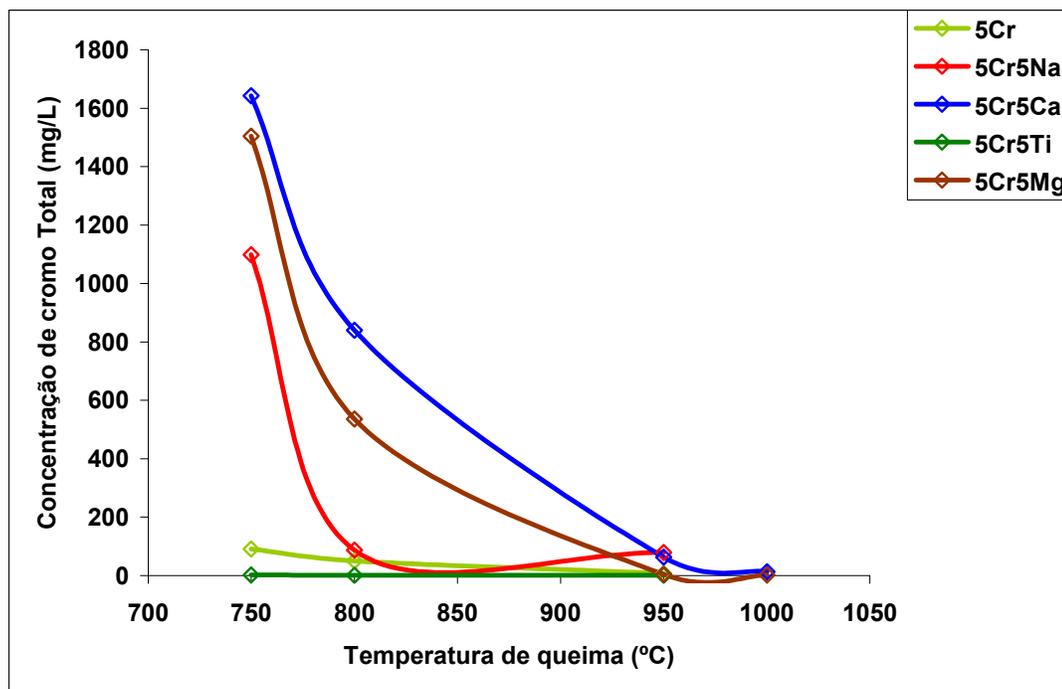


FIGURA 6.19 – Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr, 5Cr5Na e 5Cr5Ca, 5Cr5Ti e 5Cr5Mg em função da temperatura de queima.

Uma possibilidade de transposição dos resultados obtidos com as formulações com óxidos puros (p.a.) para os corpos cerâmicos utilizando agora CSC na composição e vidro sodo-cálcico é oferecida pela série cuja formulação varia como segue: 10, 20, 30 e 60% de CSC, com 5% de TiO_2 e vidro sodo-cálcico em balanço. O gráfico da Figura 6.20 apresenta a concentração de cromo na lixiviação desses corpos cerâmicos em função da temperatura de queima. No mesmo gráfico, estão plotados os dados para a formulação 100C. Os dados originais constam no Anexo I.

Como pode ser visto na Figura 6.20, a lixiviação de cromo dos corpos cerâmicos obtidos com adição de 5% de titânio e vidro, seguem a mesma tendência dos corpos cerâmicos com adição só de vidro à CSC (Figura 6.1).

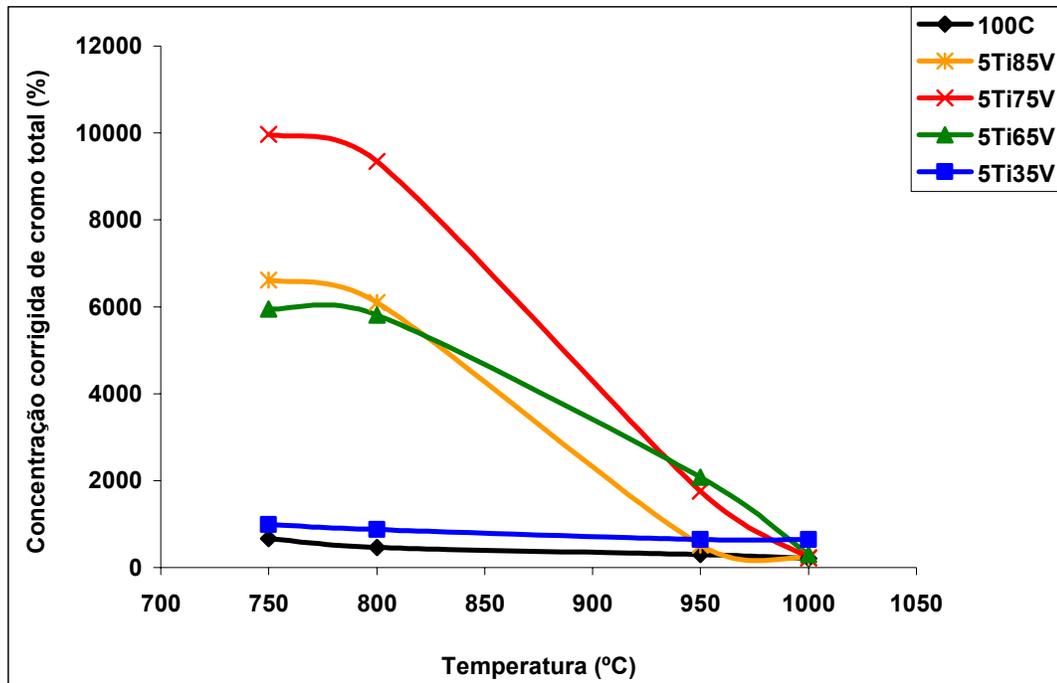


FIGURA 6.20 - Concentração corrigida de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 100C, 5Ti35V, 5Ti65V, 5Ti75V e 5Ti85V, em função da temperatura de queima utilizada.

As curvas de gresificação desses corpos cerâmicos, apresentadas na Figura 6.21, também apresentaram comportamento similar ao dos corpos cerâmicos obtidos com vidro e CSC, ou seja, quanto maior a adição de vidro menor a absorção de água e maior a retração. Logo, há uma intensificação da densificação do corpo cerâmico, o que corresponde a uma menor área de contato, ou reatividade, favorável ao fenômeno da lixiviação.

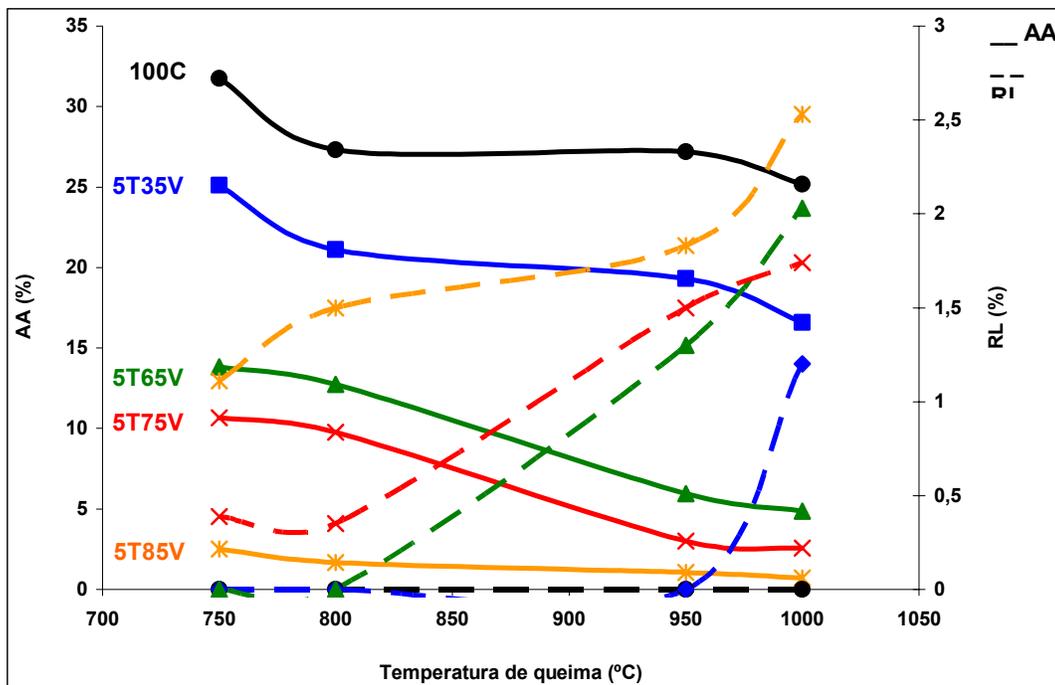


FIGURA 6.21 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das formulações: 100C; 5Ti35V; 5Ti65V; 5Ti75V; 5Ti85V.

A Figura 6.22 apresenta as micrografias dos corpos cerâmicos da formulação 5Ti85V com a temperatura de queima crescente. Como pode ser observado, a microestrutura dos corpos cerâmicos da série 5Ti85V apresenta um número maior de fases que as verificadas para os corpos cerâmicos da série CSC e vidro, e uma quantidade de poros abertos maior que para os corpos cerâmicos da 5Cr (Figura 6.9).

Entretanto, esperava-se um aumento significativo na imobilização do cromo, em relação às formulações com apenas CSC e vidro, através da intensificação da formação de fase vítrea em função da adição do TiO_2 , tendo em vista os resultados obtidos quando se adicionou TiO_2 em formulações com vidro e Cr_2O_3 puro, mas isto não foi verificado na Figura 6.20. As formulações com vidro e CSC (Figura 6.1) atingiram um mínimo de cromo no lixiviado, na temperatura de 1000°C, de 57mg/L para a formulação 90V (10% de CSC + 90% de vidro) e a formulação com vidro-CSC- TiO_2 , a 5Ti85V (5% de TiO_2 + 85% de vidro + 10% de CSC) apresentou 23 mg/L de cromo no lixiviado, nesta temperatura de queima. Em contrapartida, a formulação 5Cr5Ti (5% de Cr_2O_3 + 5% de TiO_2 + 90% de vidro), já a 950°C, apresentou uma lixiviação de apenas 0,56 mg/L de cromo.

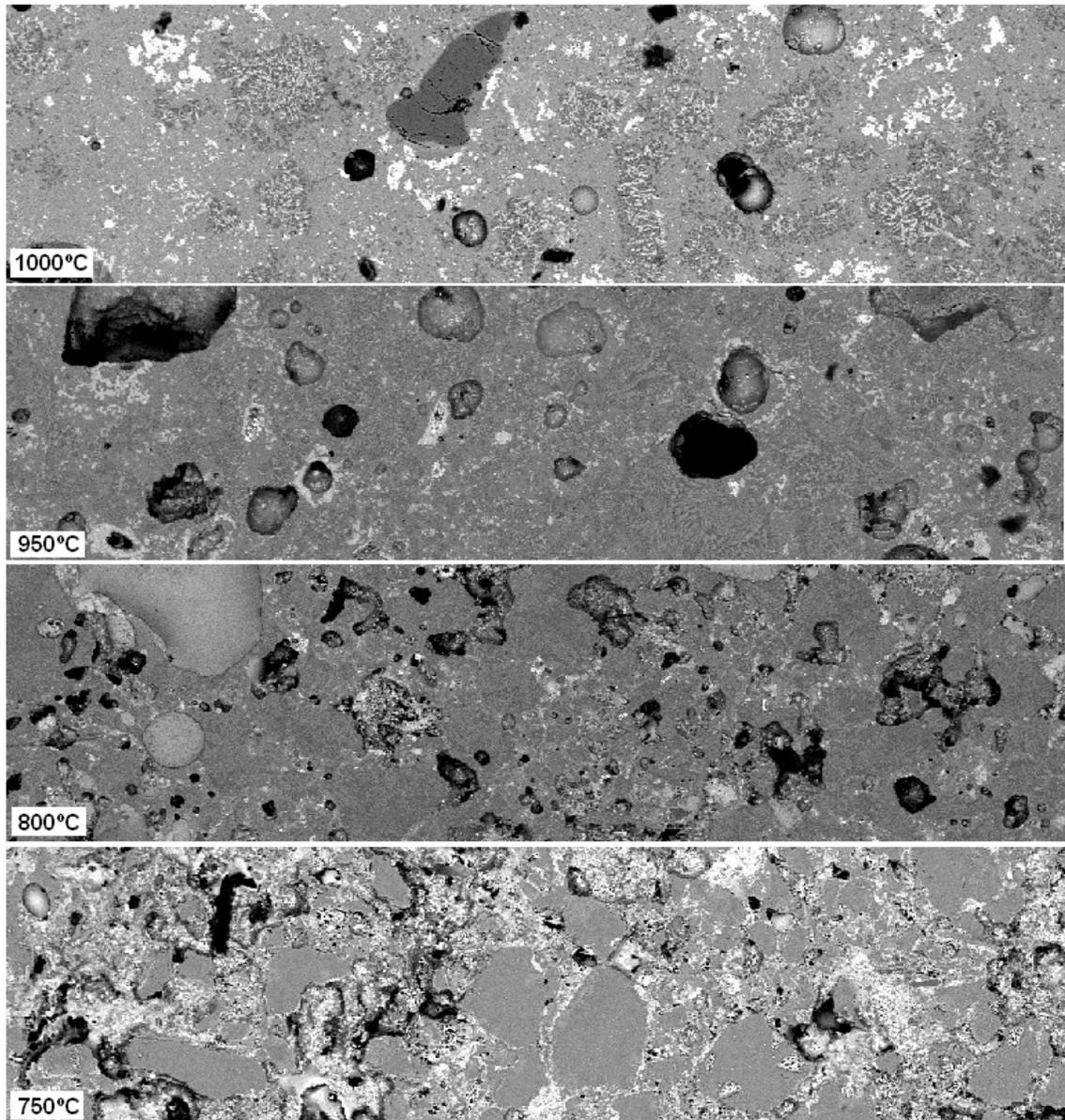


FIGURA 6.22 – Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 5Ti85V com temperaturas de queima crescente.

Uma possível explicação para este fato, está na formação de fases solúveis quando da adição do TiO_2 à CSC, uma vez que a mesma apresenta outros óxidos, tal como o Na_2O , também presente no vidro, elevando significativamente a presença do mesmo na formulação, facilitando assim a oxidação do cromo a Cr^{+6} , formando cromato de sódio, o que propicia uma maior lixiviação do mesmo.

De fato, como pode ser visto na Tabela 6.12 os corpos cerâmicos obtidos com a formulação 5Ti85V (10% de CSC + 5% TiO_2 + 85% de vidro) apresentam a fase cromato de sódio para todas as temperaturas de queima, sendo esta a fase

detectada em todos os corpos cerâmicos que apresentaram deficiente imobilização do íon cromo, em todas as formulações investigadas, a julgar pelos resultados da lixiviação a que foram submetidos.

TABELA 6.12 - Fases presentes nos corpos cerâmicos CSC-vidro-óxido.

	Temperatura de queima (°C)			
	750	800	950	1000
5Ti85V	Cristobalita Quartzo Silicato de Ca/Na Rutilo Coríndon Escolaita Cromato de sódio	Cristobalita Quartzo Silicato de Ca/Na Rutilo Coríndon Escolaita Cromato de sódio	Cristobalita Quartzo Silicato de Ca/Na Rutilo Coríndon Escolaita Cromato de sódio	Cristobalita Quartzo Silicato de Ca/Na Rutilo Coríndon Escolaita Cromato de sódio
5Mg85V	(não sinterizou) -	Quartzo Coríndon Fosfato de alumínio Wollastonita Clinoenstatite Ompacita Escolaita Cromato de sódio	Quartzo Coríndon Fosfato de alumínio Ompacita Escolaita	Quartzo Coríndon Ompacita Escolaita

Ompacita: $\text{NaMgAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ Clinoenstatite: MgSiO_3

Na mesma Tabela 6.12 são apresentadas as fases presentes nos corpos cerâmicos obtidos com a formulação 5Mg85V (10% de CSC +5% de MgO + 85% de vidro) na temperatura de 800°C. De novo, constata-se a fase cromato de sódio a qual se pode atribuir novamente a elevada lixiviação do cromo nesta temperatura de queima (819 mg/L), conforme Figura 6.23.

Além disso, ainda na mesma figura, pode-se observar uma redução drástica da lixiviação dos corpos cerâmicos queimados acima de 850°C. Nesta faixa de temperatura, de acordo com a Tabela 6.12, a fase cromato de sódio já não está mais presente. A concentração do íon Cr^{+6} no lixiviado cai então a 23 mg/L a 950°C e 2,4 mg/L em 1000°C (ou seja, cerca 10 vezes menor que a 950°C). Esta redução deve estar, provavelmente, associada a maior densificação dos corpos cerâmicos obtidos nesta temperatura, uma vez que, em ambas temperaturas não foi mais detectada a fase cromato de sódio. A evolução da gresificação dos corpos cerâmicos 5Mg85V em função da temperatura de queima é apresentada na Figura 6.24.

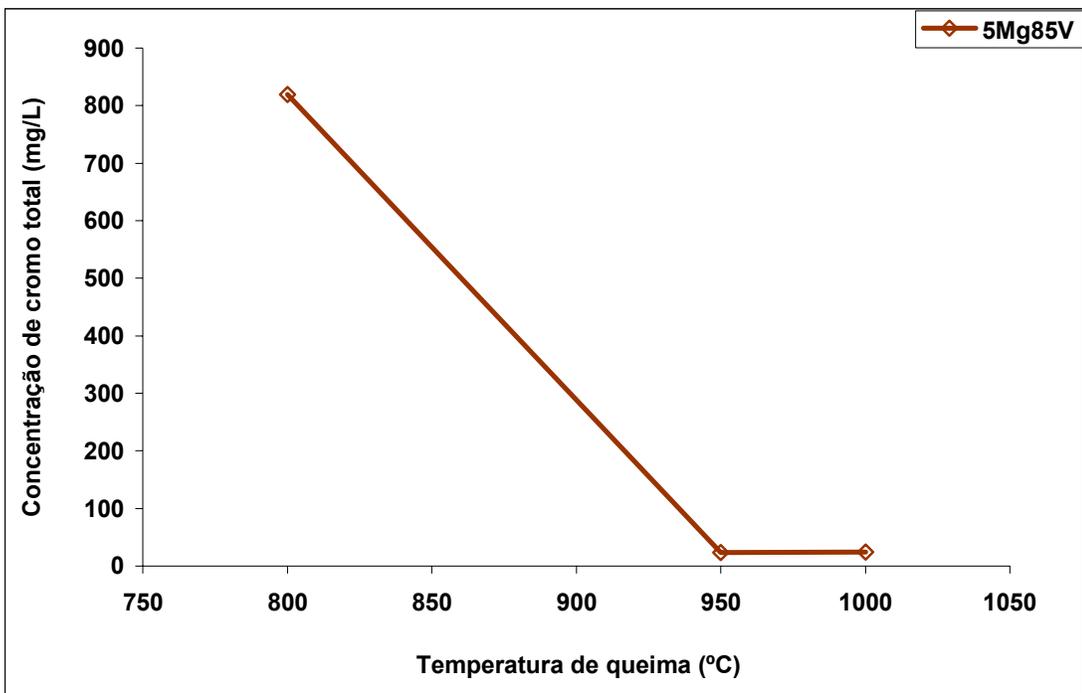


FIGURA 6.23 – Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações vidro-CSC com adição de 5% de MgO, em função da temperatura de queima utilizada.

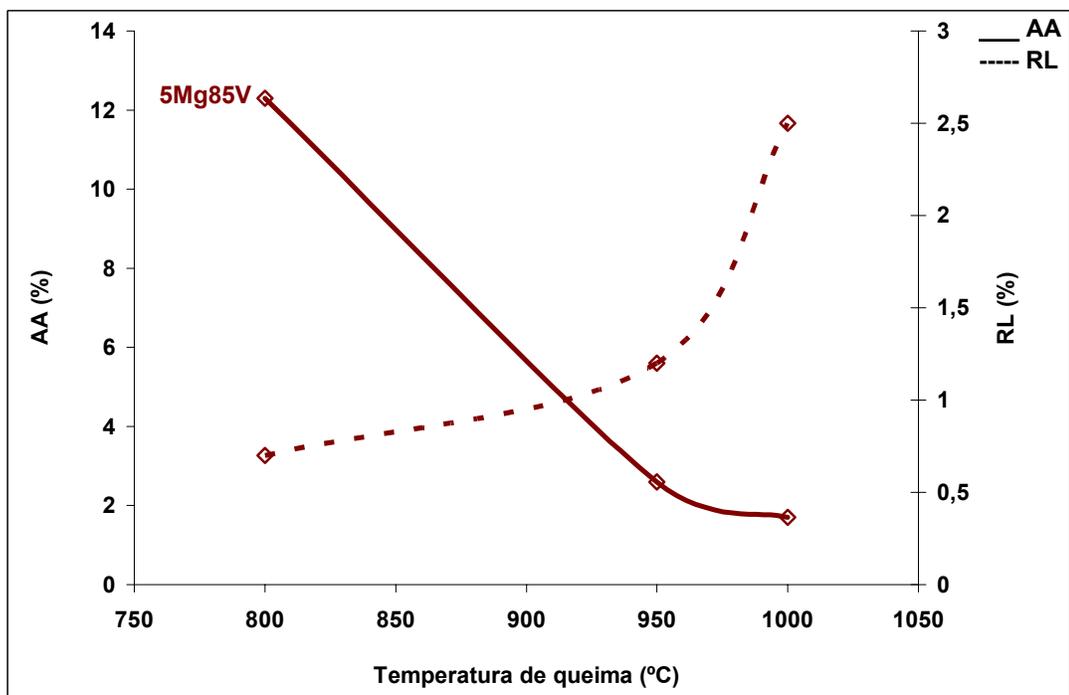


Figura 6.24 – Curva de gresificação (absorção de água – AA e retração linear – RL em função da temperatura de queima) das amostras vidro-CSC com adição de 5% de MgO.

Como pode ser visto na Figura 6.24 os corpos cerâmicos apresentaram menor porosidade e maior retração na temperatura de 1000°C, ou seja, uma maior densificação diminuindo a área disponível para a lixiviação, o que justifica a menor lixiviação do cromo nesta temperatura.

A Figura 6.25 apresenta a micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 5Mg85V com a temperatura de queima crescente. Observa-se uma evolução da microestrutura no sentido de arredondamento de poros, e fechamento da estrutura, isto é, diminuição da área superficial disponível ao contato entre o meio e a superfície do corpo cerâmico.

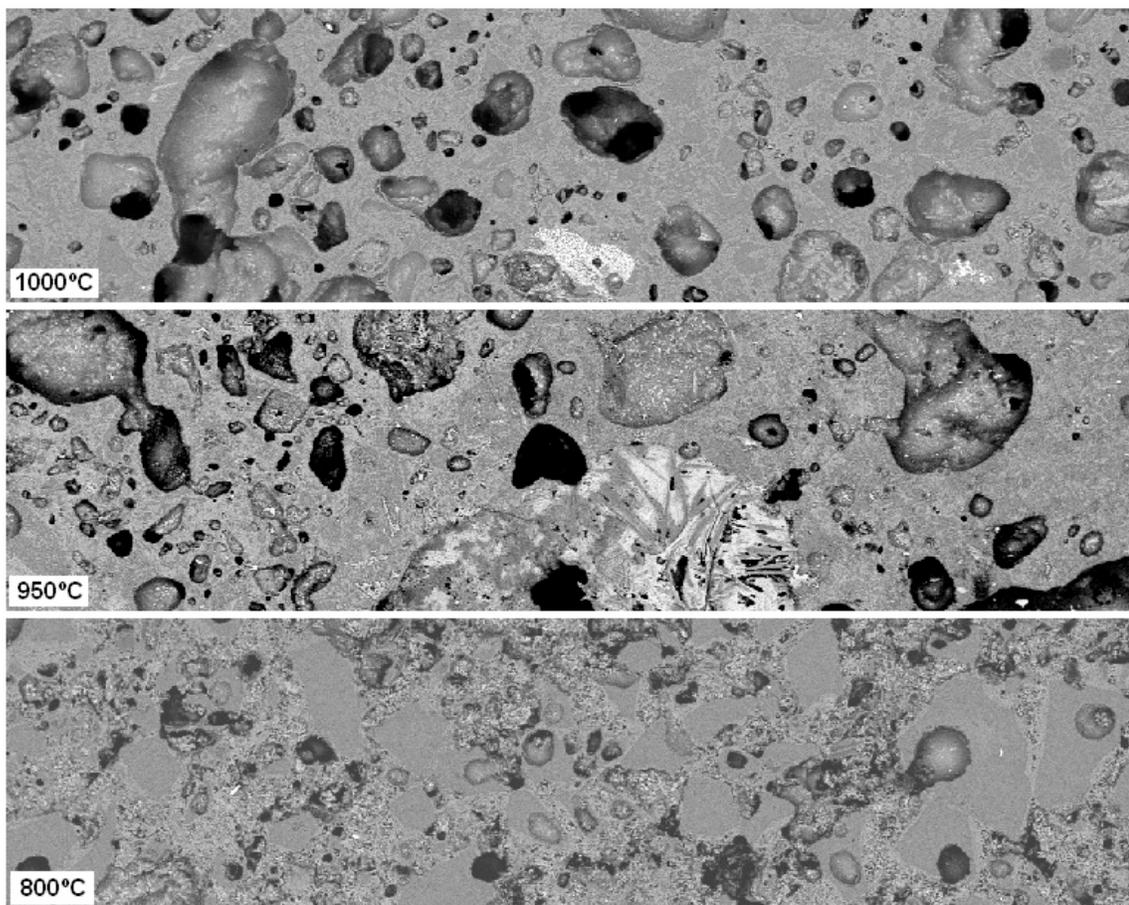


FIGURA 6.25– Micrografia dos corpos cerâmicos da formulação 5Mg85V, indicando-se a temperatura de queima utilizada.

A Figura 6.26 apresenta a concentração de cromo total lixiviado em função do percentual de MgO adicionado à formulação com 90V, queimada a 1000°C. Como pode ser visto, a adição de 5% de MgO diminui drasticamente a lixiviação do cromo.

Entretanto, a adição de 10% de MgO nesta temperatura, 1000°C, leva a uma maior lixiviação do mesmo. Os valores determinados de absorção de água e retração linear determinados para esse corpo cerâmico foram respectivamente 6,81% e 1,29%, indicando uma significativamente menor densificação do corpo cerâmico em relação aos apresentados no gráfico da Figura 6.24. A maior solubilidade do corpo cerâmico 10Mg80V estaria então associada à maior porosidade aberta (absorção de água) do corpo cerâmico.

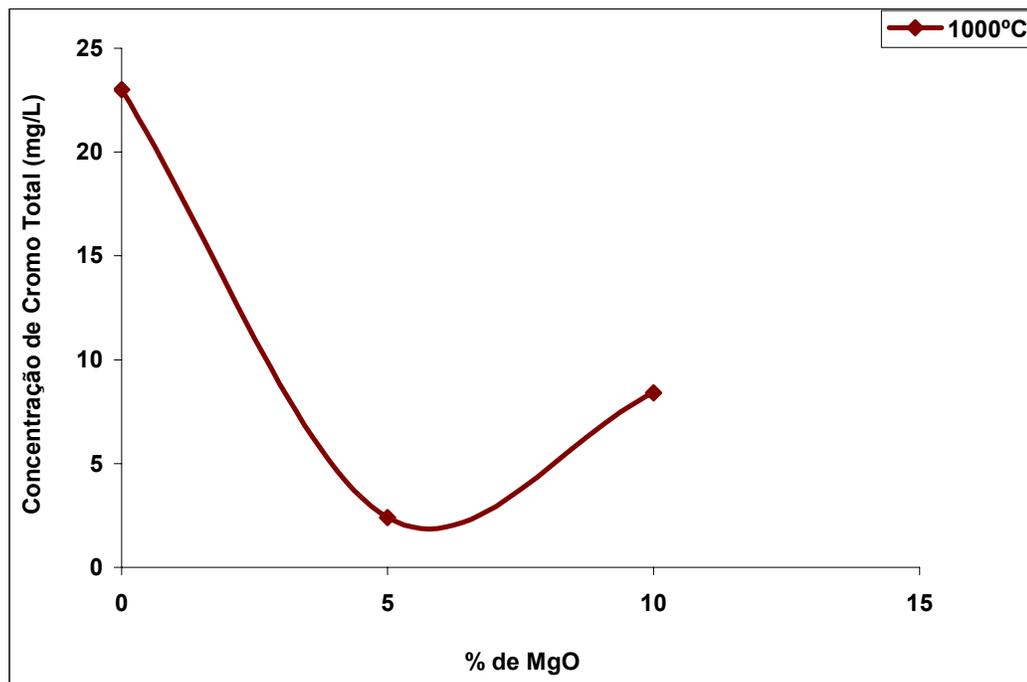


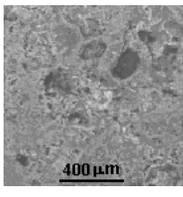
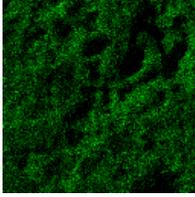
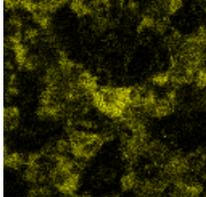
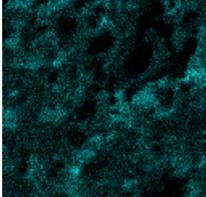
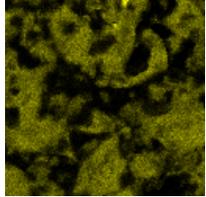
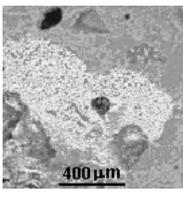
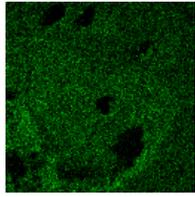
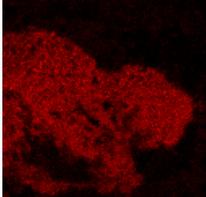
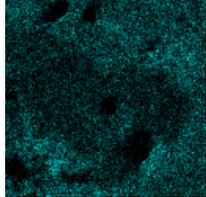
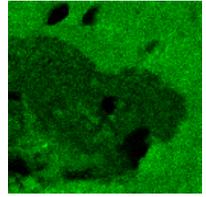
FIGURA 6.26 - Concentração de cromo total lixiviado em função do percentual de MgO adicionado (à custa do teor de vidro) na amostra com 10% de CSC, queimada a 1000°C.

A Tabela 6.13 apresenta o mapeamento dos elementos O, Cr, Na e Si dos corpos cerâmicos 5Mg85V, para as temperaturas de queima de 800°C e 1000°C.

Pelos mapeamentos apresentados, pode-se observar uma maior homogeneização da distribuição dos elementos O, Na e Si na microestrutura do corpo cerâmico queimado a 1000°C, estando o elemento Cr concentrado em um grão (provavelmente de escolaita). Comparando-se com o mapeamento da mesma formulação, mas com temperatura de queima de 800°C, pode verificar que a distribuição dos elementos Si e Cr são quase complementares. Isso sugere que a

maior densificação do corpo cerâmico para maior temperatura de queima está associada a vitrificação da microestrutura, onde então Cr e Si não estão totalmente segregados.

TABELA 6.13 - Mapeamento por Imagem da amostra 5Mg85V, queimada na temperatura de 800°C.

				
5Mg85V-800°C	O	Cr	Na	Si
				
5Mg85V-1000°C	O	Cr	Na	Si

Tendo em vista a imobilização do íon cromo obtida para os corpos cerâmicos da formulação 5Mg85V (10% CSC +5%Mg + 85% vidro), esta formulação foi submetida à avaliação das emissões gasosas; os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.14.

TABELA 6.14 – Avaliação de emissões gasosas dos corpos cerâmicos 5Mg85V nas temperaturas de queima 750°C e 1000°C.

Amostra	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	Mg (mg/L)	Cr _{total} (mg/L)
5Mg85V-750°C	0,40	0,19	0,11	< 0,02
5Mg85V-1000°C	0,19	0,04	0,03	< 0,02

Como pode ser visto na Tabela 6.14 em todas emissões gasosas obtidas durante a queima dos corpos cerâmicos, o íon cromo ficou abaixo do limite de detecção por absorção atômica.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Foi possível obter a imobilização do íon cromo oriundo da CSC, de acordo com o limite máximo estabelecido pela NBR 10.004 (5mg/L) avaliada através do ensaio de lixiviação - NBR 10.005, para os corpos cerâmicos obtidos a partir da formulação contendo CSC, vidro e óxido de magnésio, como agente de vitrificação/densificação.
- Na investigação com óxidos puros, a formulação com adição de TiO_2 apresentou menores valores de cromo lixiviado em todas as temperaturas de queima investigadas, atingindo um mínimo de 0,56 mg/L seguida pela formulação com adição de MgO que apresentou 2,2 mg/L de cromo no lixiviado dos corpos cerâmicos queimados a 1000°C.
- Pelos dados de cromo nas emissões gasosas, pôde-se constatar que não houve evolução detectável do íon cromo via emissão gasosas durante a queima dos corpos cerâmicos. Os resultados da análise do íon cromo na água de lavagem dos gases ficaram abaixo do limite de detecção do cromo por absorção atômica.
- Quanto mais elevada à temperatura de queima, mais efetiva foi a imobilização de cromo nos corpos cerâmicos investigados. O aumento da temperatura de queima diminui a porosidade aberta, via formação de fase vítrea, levando desse modo a uma diminuição da lixiviação do cromo.
- A adição de vidro a CSC promove uma redução na absorção de água e um aumento da retração linear dos corpos cerâmicos. Portanto, há uma intensificação da densificação do corpo cerâmico, o que corresponde a uma menor área de contato disponível a lixiviação. No entanto, a adição somente de vidro a CSC aumentou a lixiviação do cromo dos corpos cerâmicos, embora sempre menor para temperaturas de queima crescentes. Deve-se isso, ao aumento de fases lixiviáveis, como cromatos de sódio, a partir da reação do sódio, do vidro sodo-cálcico e do cromo da CSC.

- A lixiviação do cromo está diretamente relacionada à presença do sódio no corpo cerâmico com vidro na formulação. A presença de Na_2O induz a formação do cromato de sódio, altamente lixiviável. Da mesma forma, a adição de CaO promove uma maior lixiviação do cromo. Porém, diferentemente do verificado com a adição de óxido de sódio, esta maior lixiviação está associada a uma menor densificação dos corpos cerâmicos.
- A porosidade aberta não é o único fator determinante da lixiviação do cromo nos corpos cerâmicos investigados. Entretanto, evidencia-se uma correspondência entre a redução da lixiviação do cromo à 950°C e o aumento da densificação dos corpos cerâmicos. Logo, o que leva a maior lixiviação do cromo é a presença do sódio e não somente a menor densificação.
- Os corpos cerâmicos que apresentaram a fase cromato de sódio na sua constituição, apresentaram deficiente imobilização do íon cromo, em todas as formulações investigadas.
- Os corpos cerâmicos obtidos a partir somente de CSC (100C), sem aditivção de vidro, apresentam as fases quartzo (SiO_2), esclaíta (Cr_2O_3) e magnesiocromita (MgCr_3O_4), na sua composição em todas as temperaturas de queima. Estas fases já estão presentes na CSC antes da queima, exceto a magnesiocromita. O aparecimento do cromo hexavalente, sob forma de cromato de magnésio na CSC, explicaria a lixiviação do cromo para os corpos cerâmicos 100C.
- A diminuição da lixiviação do cromo nos corpos cerâmicos nas temperaturas investigadas está associada a uma menor quantidade de fases com cromo hexavalente, bem como, com a microestrutura mais fechada e com maior quantidade de fase vítrea do corpo cerâmico.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

- Desenvolver formulações com outros aditivos diferentes óxidos que não sejam do grupo 1A e 2A da tabela periódica (alcalinos e alcalinos terrosos) evitando a formação de cromatos, investigando em tais condições a imobilização através da fase vítrea.
- Introduzir variações no processamento cerâmico visando o estudo da imobilização do cromo em corpos cerâmicos com propriedades tecnológicas específicas, atreladas a determinada aplicação em Engenharia. Por exemplo: produção de revestimentos cerâmicos e cerâmica estrutural para uso em construção civil;
- Modificar as condições de lixiviação, adequando-as para a simulação de condições de serviço focando aplicações específicas dos corpos cerâmicos obtidos a partir do uso de CSC como matéria-prima na formulação. Incluem-se aí ensaios de lixiviação, segundo normas internacionais, como por exemplo a NEN 7345/9 e a DIN 38414.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. Disponível em: <<http://www.saint-gobain-cetev.com.br/ovidro/vidro.pdf>> Acesso em: 11/2000.
2. ALBINO, V. et al. Evaluation of Solid Waste Stabilization Processes by Means of Leaching Tests. *Environmental Technology*, v.17, Pp. 309-315, 1996.
3. AMARANTE Jr., A. Revestimentos Cerâmicos. Massas Cerâmicas. Associação Brasileira de Cerâmica, 1993.
4. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 16 ed. Washington, 1985.
5. Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10004. Resíduos Sólidos – Classificação, set. 1987. 63p.
6. Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10005. Lixiviação de Resíduos Sólidos, set. 1987. 20 p.
7. Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 10006. Solubilização de Resíduos Sólidos, set. 1987. 13 p.
8. ALVES, F. L. Lixiviación de materiales monolíticos: influência de la interrupción del proceso. Barcelona, 1996. 76p. Dissertação de Mestrado- Instituto Químico de Sarriá.
9. BARBIERI, L. et al. Alkaline and Alkaline–earth Silicate Glasses and Glass-ceramics from Municipal and Industrial Wastes. *Journal of Ceramic Society* 20, Pp. 2477-2483, 2000.
10. BARCELOUX, D.G. *Clinical Toxicology*, 37 (2), Pp. 173-194, 1999.
11. BASEGIO, T. M. Estudo da Utilização da Cinza da Serragem de Couro Curtido ao Cromo para Obtenção de Materiais Refratários. Porto Alegre, 1997, 81 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais da UFRGS.

12. BATCHELOR, B. A Framework for Risk Assessment of Disposal of Contaminated Materials Treated by Solidification/stabilization. *Environmental Engineering Science*. V.14, nº 1, 1997.
13. BERGMANN, C. P. *et al*/ Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. *Journal of the European Ceramic Society*. V.22, Pp.2251-2259, 2002.
14. BERNARDES, A.M. Charakterisierung von Galvanikschlämmen und pyrometallurgische Verarbeitung zur Verbesserung ihrer Umweltverträglichkeit Technischen Universität Berlin, 1997, 136 p.
15. BERNSTEIN *et al*. Inertization of Hazardous Dredging Spoils. *Waste Management* 22, Pp.2002.
16. BISHOP, P.L. Leaching of Inorganic Hazardous Constituents from stabilized/Solidified Hazardous Wastes. *Hazardous Wastes and Hazardous Materials*, V. 5, Pp.129-143, 1988.
17. BRAY, D.J. Toxicity of Chromium Compounds Formed in Refractories. *Ceramic Bulletin*, vol. 64, nº 7, 1985.
18. BHATTY, M.S.Y. e GREENING, N.R., Interaction of Alkalies with Hydration and Hydrated Calcium Silicates. *Proceedings of the Fourth International Conference on Effects of Alkalies in Cement and Concrete*, Purdue University, West Lafayette, Indiana. June, Pp. 87-111, 1978.
19. CHANG, N. *et al*. The assessment of reuse potentials for municipal and refuse-derived fuel incineration ashes. *Resources Conservation and Recycling* 25 (3-4), Pp. 255- 270, 1999.
20. CHINCÓN, J.S. *et al*. Environmental Impact of Mineral Transformations Undergone During Coal Combustion. *Environmental & Geol. Water Science*, vol. 18, nº1, Pp. 11-15, 1991.
21. CHEESEMAN, C. R.; ROCHA, S.M. ; SOLLARS, C. *et al*. Ceramic processing of incinerator bottom ash, *Waste Management* 23, Pp. 907-916, 2003.
22. CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. Manual básico de resíduos industriais de curtume. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 664p.

23. COHEN, B. ; LEWIS, A. E.; PETERSEN, J. et al The CLP and its Aplicability for the Characterisation of Worst Case Leaching of Wastes From Mining and Metalurgical Operations, *Advances in Enviromental Reaserch*, 3 (2), 1999.
24. COMPTON, KL. et al. Regulatory issues in vitrification research: a case study of circuit board reclamation. In: *Proceeding of the Symposium on Environmental and waste management issues in the ceramic industry at the 95th annual meeting of the American Cermic Society*. Cincinnati: Mellinger G.B. American Ceramic Society, vol.39: p.3-12.1993.
25. CONNER, J.R. *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*. Van Nostrand Reinhold, 1990.
26. DEXHEIMER, M.A. A destinação dos resíduos sólidos. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, n.14, p.36-37, mai. 1992.
27. EARY, L. E. AND RAI, D Kinetics of chromium (III) oxidation to chromium (VI) by reaction with manganese dioxide, *Environmental Society Technology* . 21, 1187-1193, 1987.
28. *Enviromental Health Criteria*, no 61 de 1988.
29. FERRARIS et al. Glass matrix composites from solid waste materials. *Journal of the European Ceramic Society* 21(4), Pp.453-460, 2001.
30. FESTA D. et al. Chemical properties of glasses. Part I. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* ; N°5, Pp.189-93. 1995.
31. FILIBELI et al. Solidification of Tannery Wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 29, Issue 4, Pp. 251-261, June, 2000.
32. GODOLPHIM, R. R., "Incineração em Leito Fixo de Resíduos de Couro *wet-blue*" , *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química*, UFRGS, 2000.
33. GÜLDAL, O. e ANAK, C. A Study on Cr^{+3}/Cr^{+6} Equilibria in Industrial Emerald Green Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* 38 e 39, Pp. 251-256, 1980.
34. HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V. KIEFER, C. G. *Manual básico de processamento do couro*. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 402p.
35. ILLER, R. K. *The Chemistry of Sílica: solubility polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York, Cap. 1, 2 e 3, 1979.

36. JOHN, V.M. Cimentos de Escória Ativada com Silicato de Sódio, Tese de Doutorado, PCC, USP, São Paulo, 1995. 199p.
37. KALOUSEK, Studies of Portions of The Quaternary System Soda-lime-silica-water at 25°C. J. Res. National Bureau of Standards, V. 32, p.285-302, Jun, 1944.
38. KIMBROUGH, D.E. A Critical Assesment of Chromium in the Environment. Critical Reviews in Environmental Science and technology, v.37, nº 1, p.1-46, 1999.
39. KINDNESS, A.; MACIAS, A. e GLASSER, F.P. Immobilization Of Chromium In Cement Matrices, Waste Management, Vol. 14, Nº1, Pp. 3-11, 1994
40. KIRK, D.W.; CHAN, C. C. Y.; MARSH, H. Chromium Behavior During Thermal Treatment of MSW Fly Ash. Journal of Hazourdous Materials, B90, p. 39-49, 2002.
41. MAHAN, B. H. Química um Curso Universitário, Editora Edgard Blucher LTDA., São Paulo, Pp.517-520, 1985.
42. MEANS, J. L. et al. The Application of Solidification/Stabilization of Waste Materials. Lewis Publishers. 1995. Ohio.
43. NEUFELD, R. D. et al. Hazardous Waste Stabilization with Clean-Coal Technology Ash Residuals. Wat. Sci. Tech, v. 34, nº 10, Pp. 179-185, 1996.
44. NIETZ ,S.R.:Verglühen chromhaltiger Abwasserschlamme. Galvanotechnik 64 (1973) 11, s. 999-1006.
45. PAVASAR, I. Composition of organic in bottom ash from MSWI In:Woolley, G. R., Goumans, J.J.J.M., Wainwright, P.J., Waste Materials in Construction. Elsevier Science, London, Pp. 241-246. 2000.
46. PELINO, M. Recycling of Zinc-hydrometallurgy Wastes in Glass and Ceramic Materials. Waste Management 20, Pp 561-568, 2000.
47. PELINO, M. et al Vitrification of Eletric Arc Furnace Dusts. Waste Management 22, Pp 945-949, 2002.
48. PEREIRA, C. F. et al Solidification/Stabilization of Eletric Arc Furnace Dust Using Coal Fly Ash. Journal of Hazardous Materials B82, Pp. 183-195, 2001.

49. PINERO, M. R. et al. Stabilization of a Chromium-Containing Solid Waste: Immobilization of Hexavalent Chromium. *Air & Waste Management*. V. 48, p. 1093-1099, Nov. 1998.
50. 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.
51. PISCIELLA, P. et al. Chemical Durability of Glasses Obtained by vitrification Of Industrial Wastes. *Waste Management* 21, Pp.1-9, 2001.
52. POON, C. S.; CHEN, Z.Q. e WAI, O. A Flow-Through Leaching Model for Monolithic Chemically stabilized/Solidified Hazardous Waste. *Journal of Air & Waste Management Association*, v.49, Pp. 569-575, may, 1999.
53. 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, nº 6, p.595-648, 1997.
54. ROCCA, A. C. C. et al. Resíduos sólidos industriais. 2.ed. rev. ampl. São Paulo: CETESB, 1993. 233p.
55. ROHR, E.J. Investimentos e Custos do Tratamento de Afluentes Poluidores de Curtumes do Vale dos Sinos. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-graduação em Economia Rural e Sociologia Rural, 1983. 164 p.
56. RUPPENTHAL, L. Resíduos sólidos, problema mundial. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, n.14, p.40, mai. 1992.
57. ROMERO et al. Development of a New Glass-Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Wastes from Urban Incineration. *Journal of the European Society* 19, Pp. 2049-2058, 1999.
58. SAMPATH, S. ; SALI, S.K. e JAYADEVAN, N.C. Thermochemical Studies in the Sodium-chromium-oxygen System, *Thermochimica Acta*, 159, Pp. 327-335, Amsterdam, 1990.
59. SPRINGER, H.; LUCHESE, F. Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos de curtumes. *Tecnicouro*, Novo Hamburgo, n.4, p.28-34, jul./ago. 1982.

60. STEGENANM, J. A.; CÔTÉ. A Proposed Protocol for Evaluation of Solidified Wastes. *The Science of the Total Environmental*. V. 178, p. 103-110, 1996.
61. WANG, S.; VIPULANANDAN, C. Solidification/Stabilization of Cr(VI) with Cement Leachability and XRD Analyses, *Cement and Concrete Research* 30, Pp. 385-389, 2000.
62. WEYL, W. A. *Coloured Glasses*, 6ª Edición, Society of Glasses Technology, Sheffield, Reino Unido, 1999.
63. WILES, C. C.; BARTTH, 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, June, 1990
64. WOOLEY, G. R., et al. Science and engineering of recycling for environmental protection: an overview of the WASCON 2000 conference. *Waste Management* 21 (3), 211-212. 2001.
65. VAN DER SLOOT , H. A. e HEASMAN, L. *Harmonization of Leaching/Extraction Tests*. Elsevier Science B. V. 1997.
66. VAN DER SLOOT , H. A e KOSSON, D.S. *Leaching as a Tool In Waste Management To Evaluate The Potential For Utilization of Waste Materials*, ECN-R 94-029, Hannover, June, 1995.

ANEXO I

Difratogramas das formulações

Difratogramas das formulações relativos a Tabela 6.1 apresentada no item 6 – Resultados e Discussões

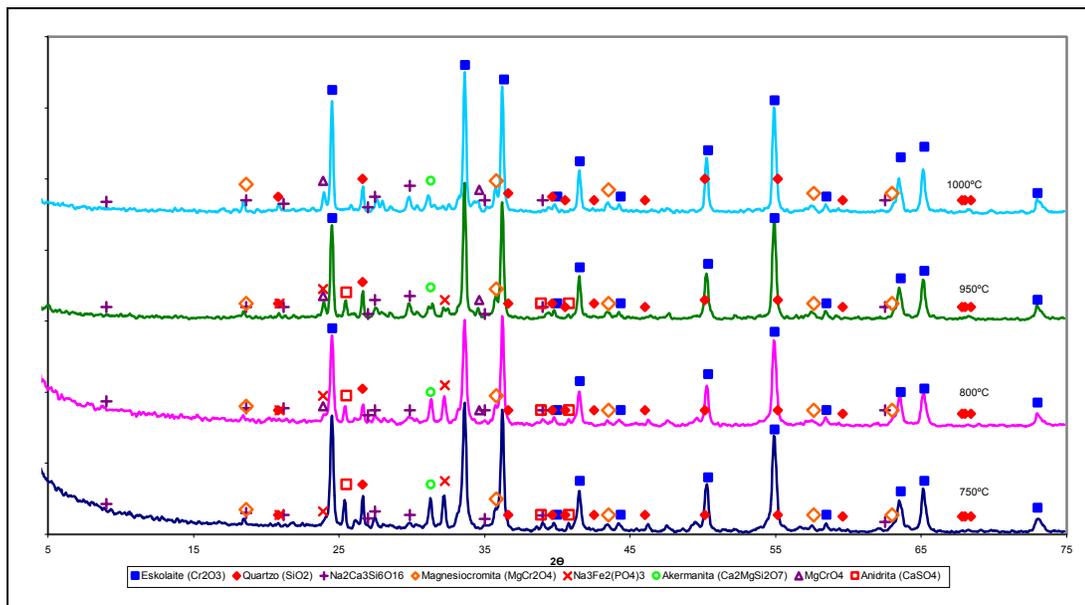


FIGURA 1 – Difratogramas da amostra CSC nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

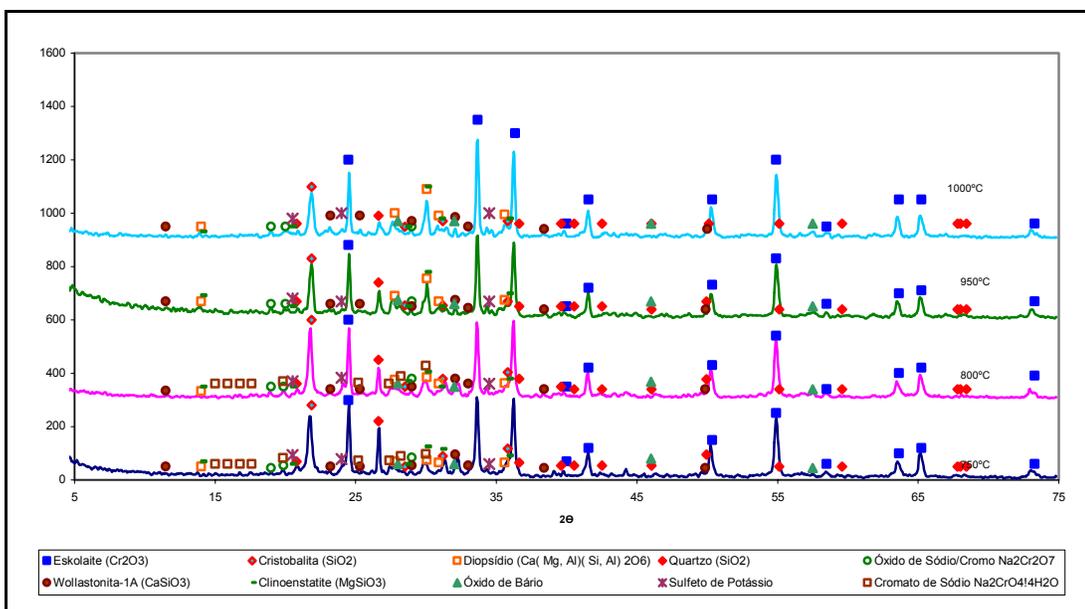


FIGURA 2 – Difratogramas da amostra 40V nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

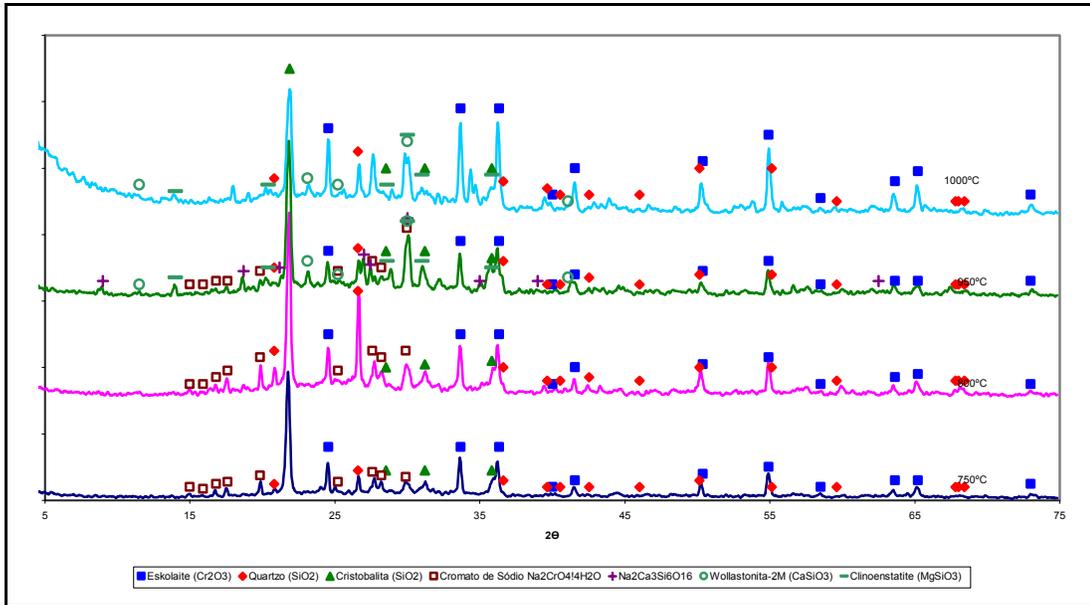


FIGURA 3 – Difratoogramas da amostra 70V nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

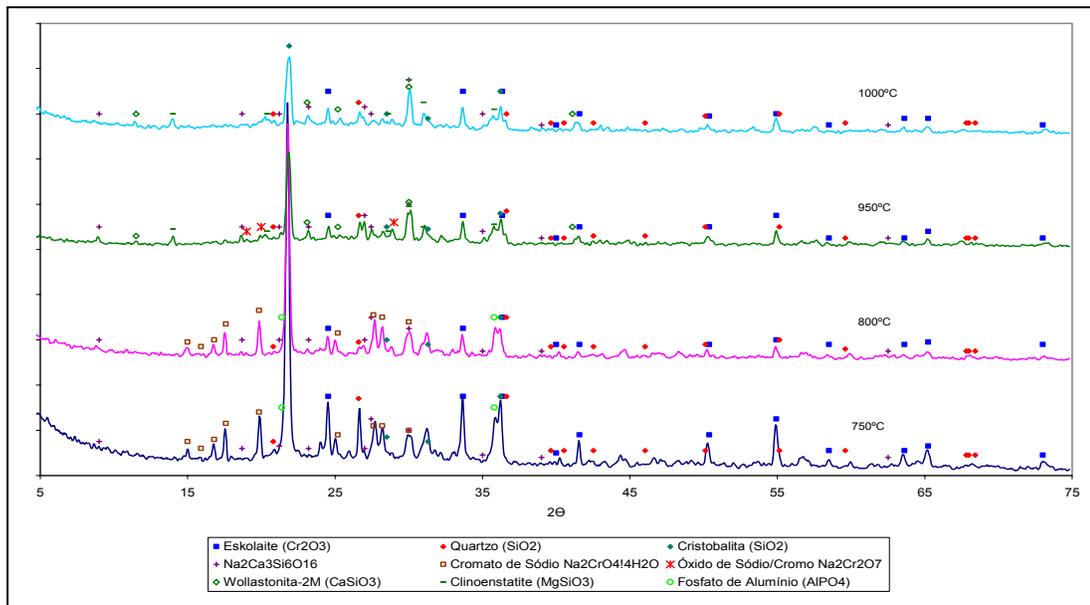


FIGURA 4 – Difratoogramas da amostra 80V nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

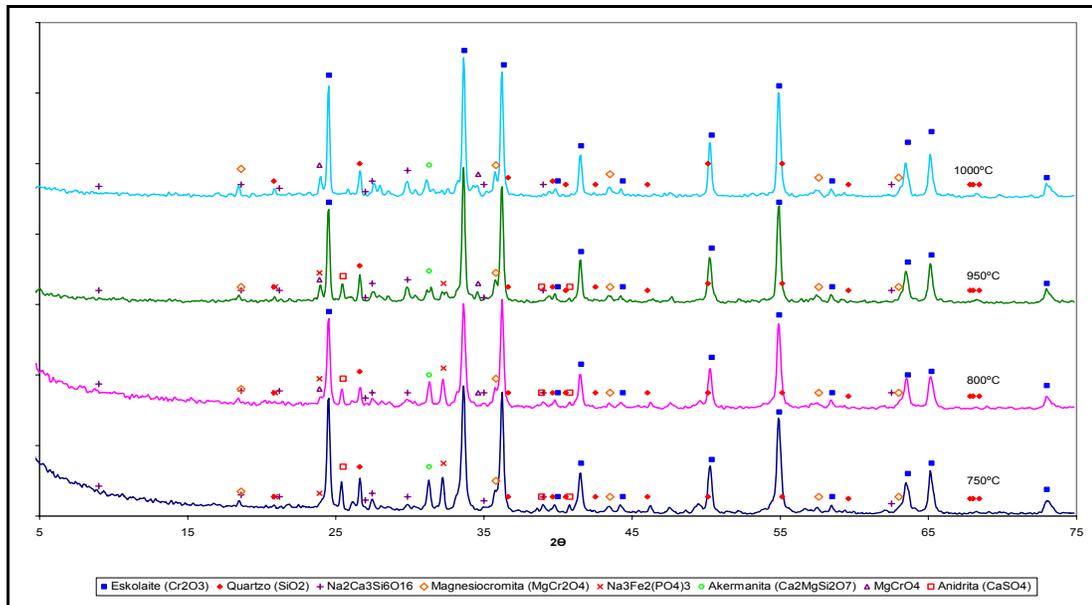


FIGURA 5 – Difratoogramas da amostra 90V nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

Difratoogramas relativos a Tabela 6.8 apresentada no item 6 – Resultados e Discussões.

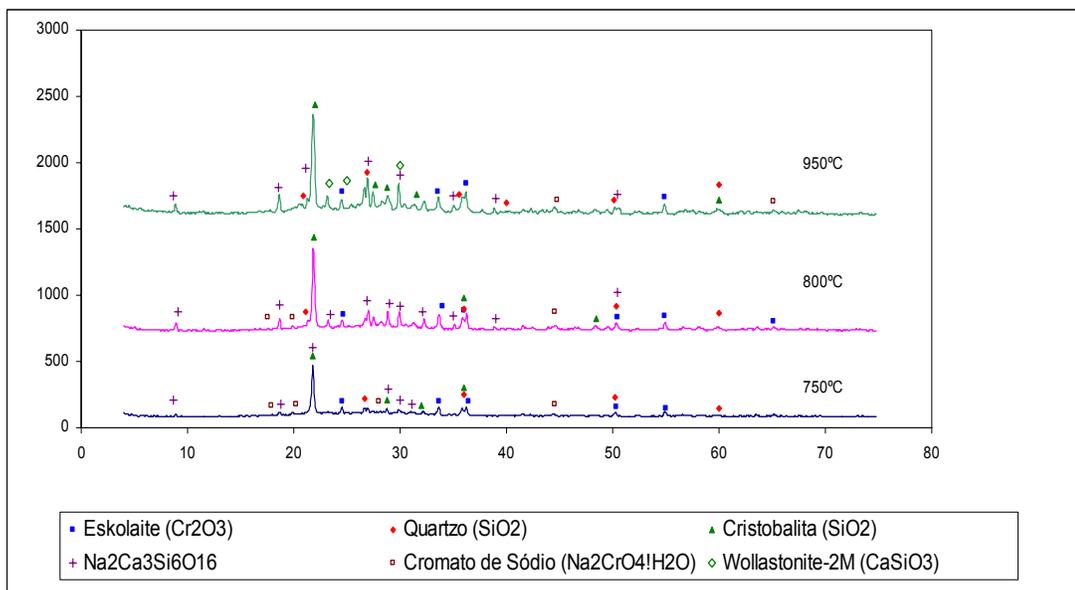


FIGURA 6 – Difratoogramas da amostra 5Cr nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

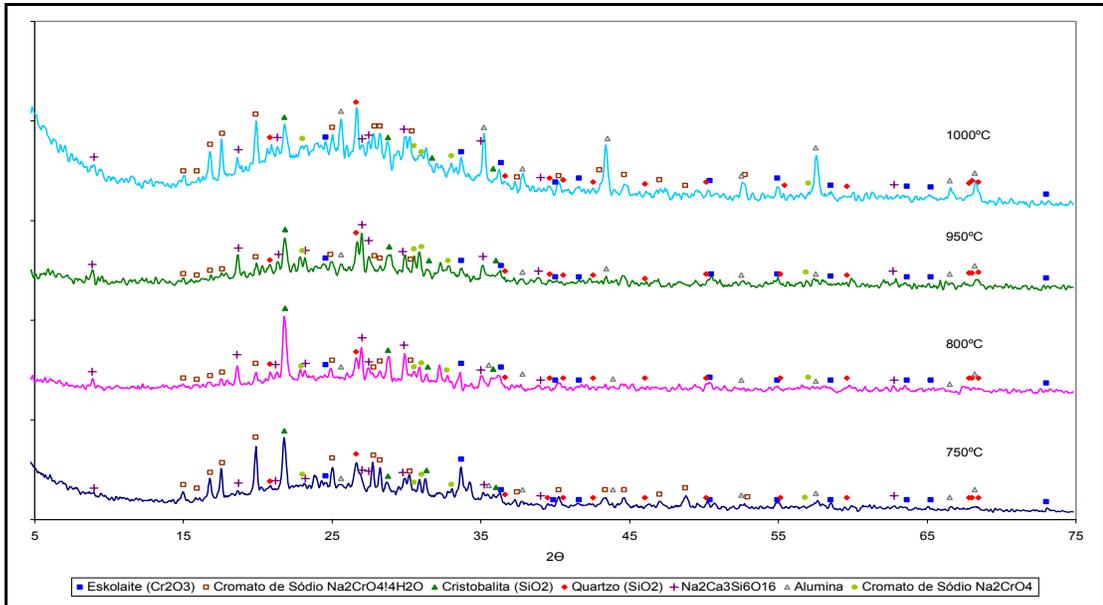


FIGURA 7 – Difratogramas da amostra 5Cr5Na nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

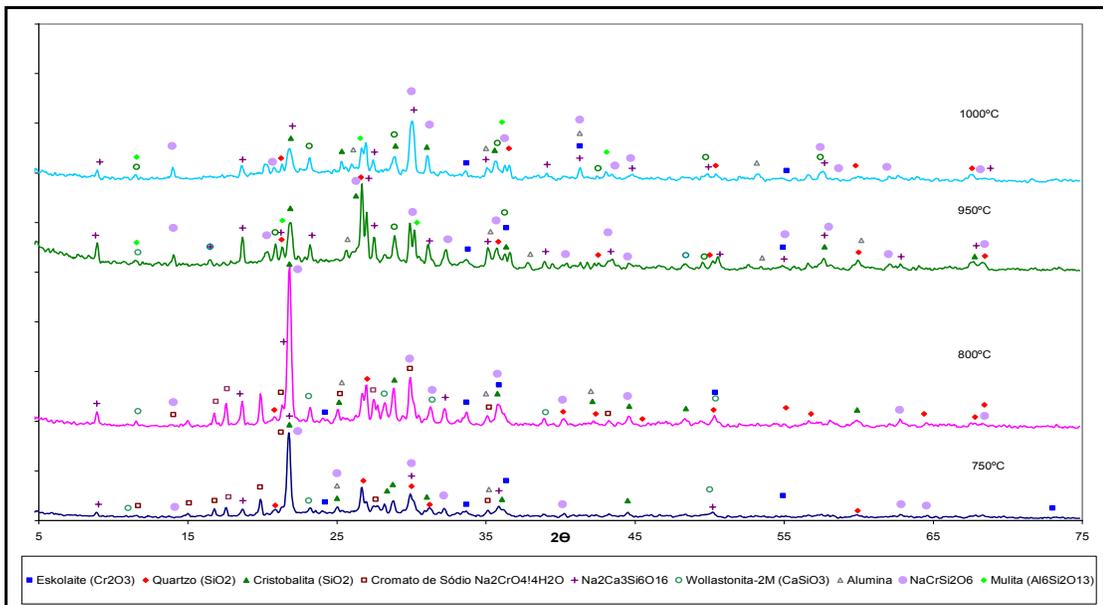


FIGURA 8 – Difratogramas da amostra 5Cr5Ca nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

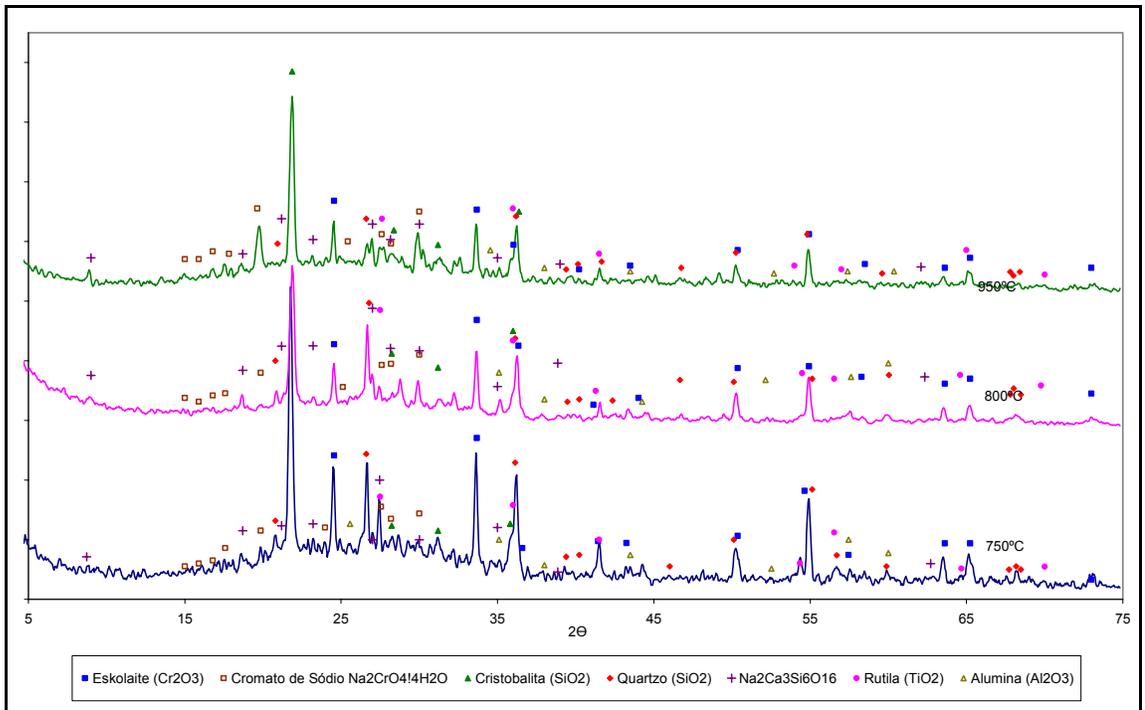


FIGURA 9 – Difratoigramas da amostra 5Cr5Ti nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

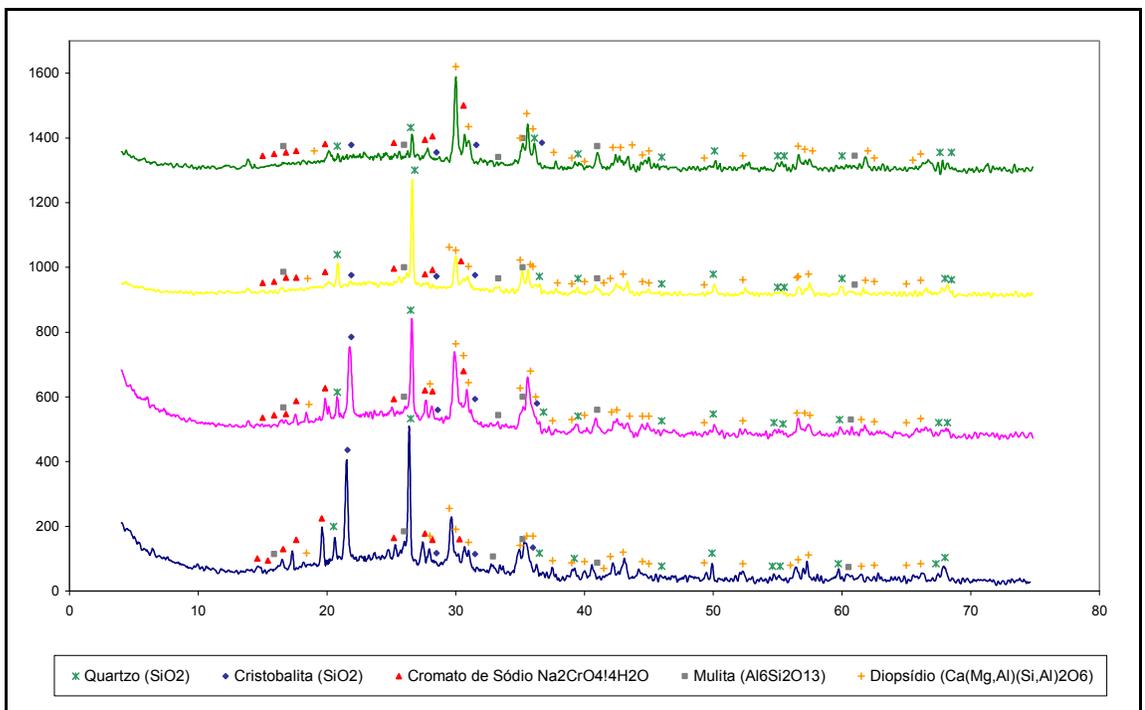


FIGURA 10 – Difratoigramas da amostra 5Cr5Mg nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

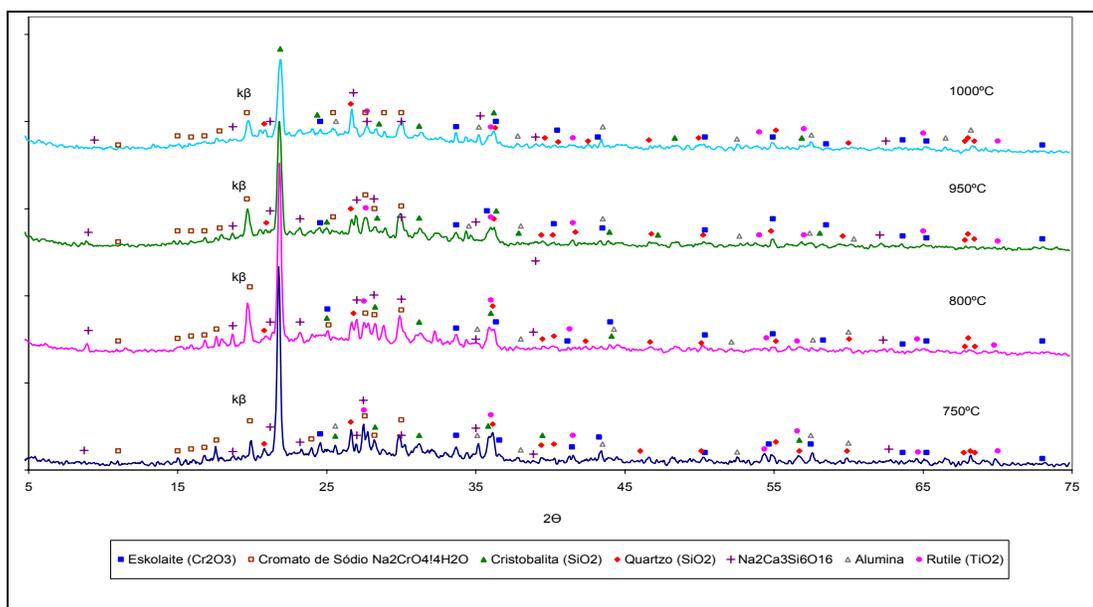


FIGURA 11 – Difratoogramas da amostra 5Ti85V nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

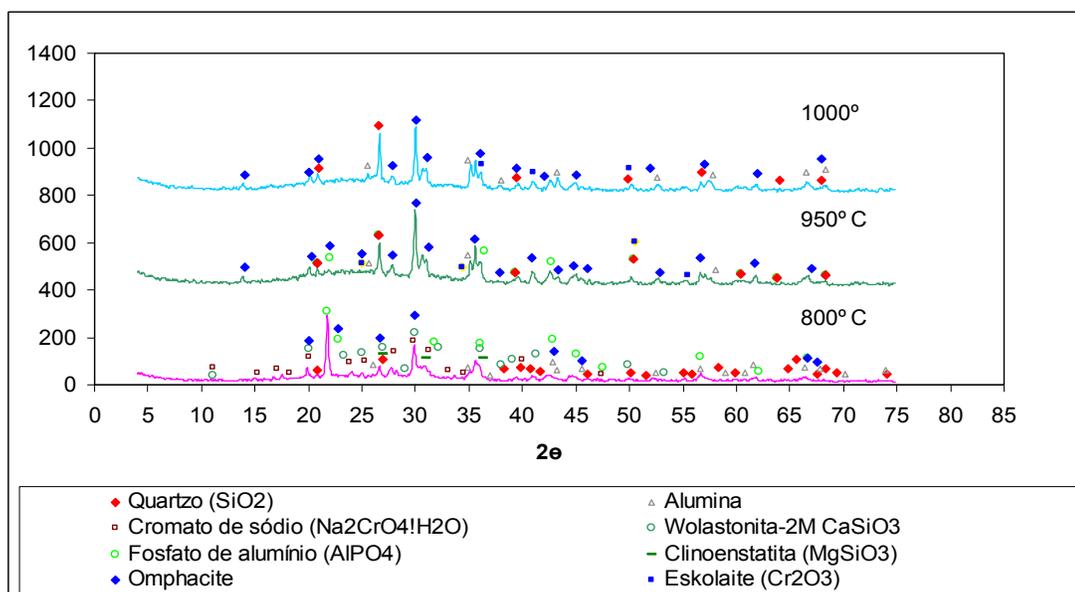


FIGURA 12 – Difratoogramas da amostra 5Mg85V nas diferentes temperaturas de queima utilizadas.

ANEXO II

Gráficos da série cromo-vidro-óxido sem correção de valores

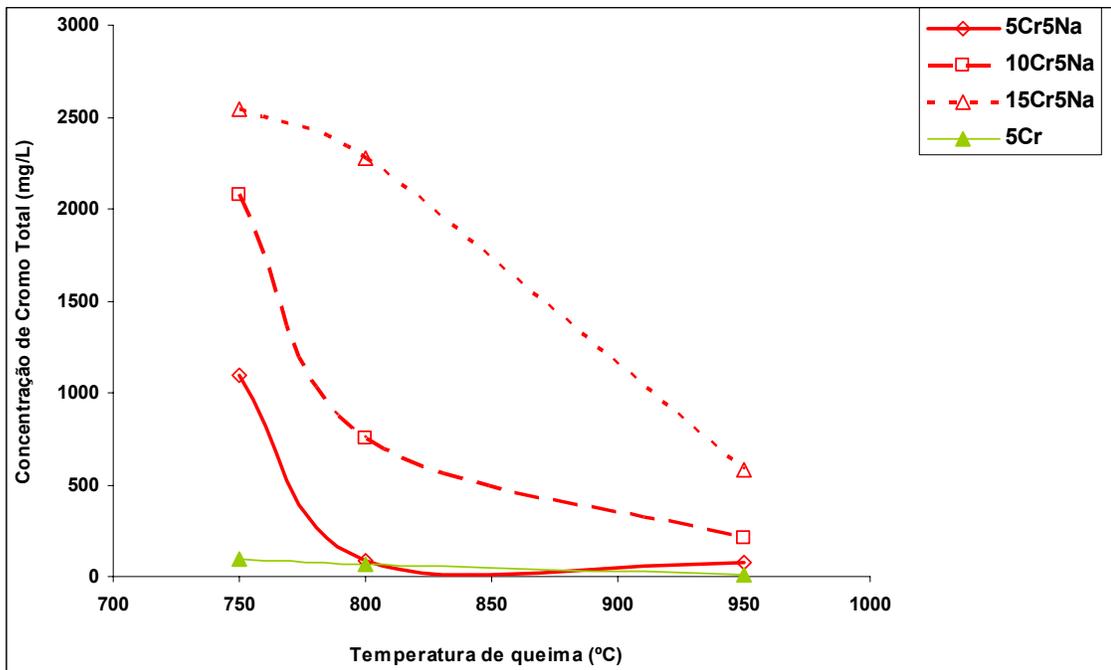


FIGURA 1 – Concentração de cromo total lixiviado dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Na, 10Cr5Na, 15Cr5Na e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada, relativo a Figura 6.10.

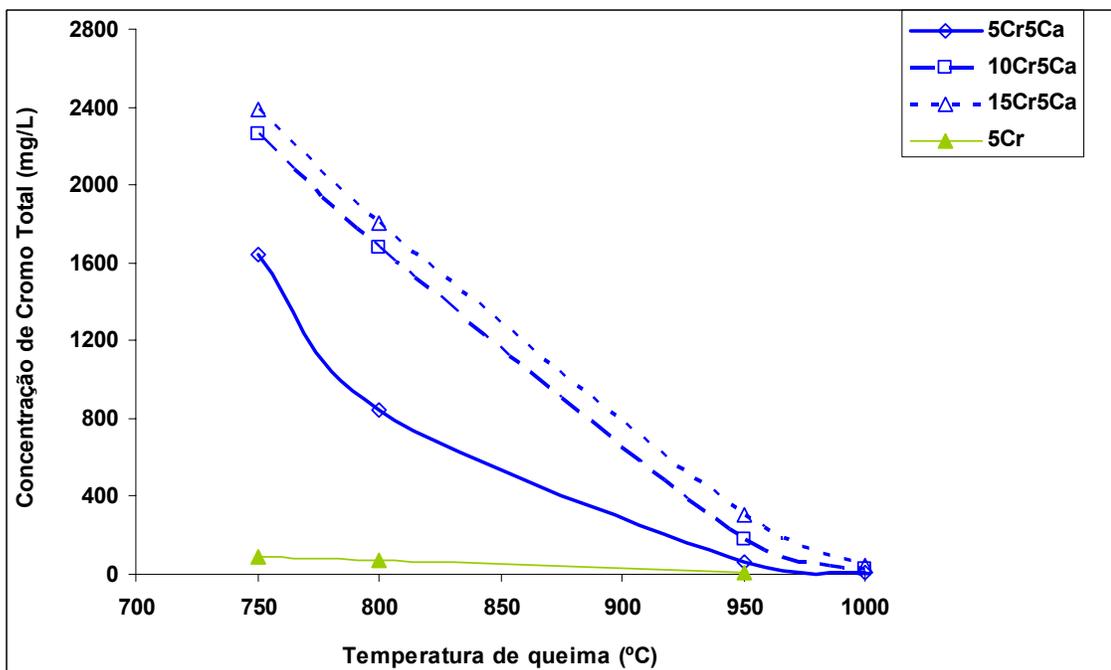


FIGURA 2 – Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Ca, 10Cr5Ca, 15Cr5Ca e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada, relativo a Figura 6.13.

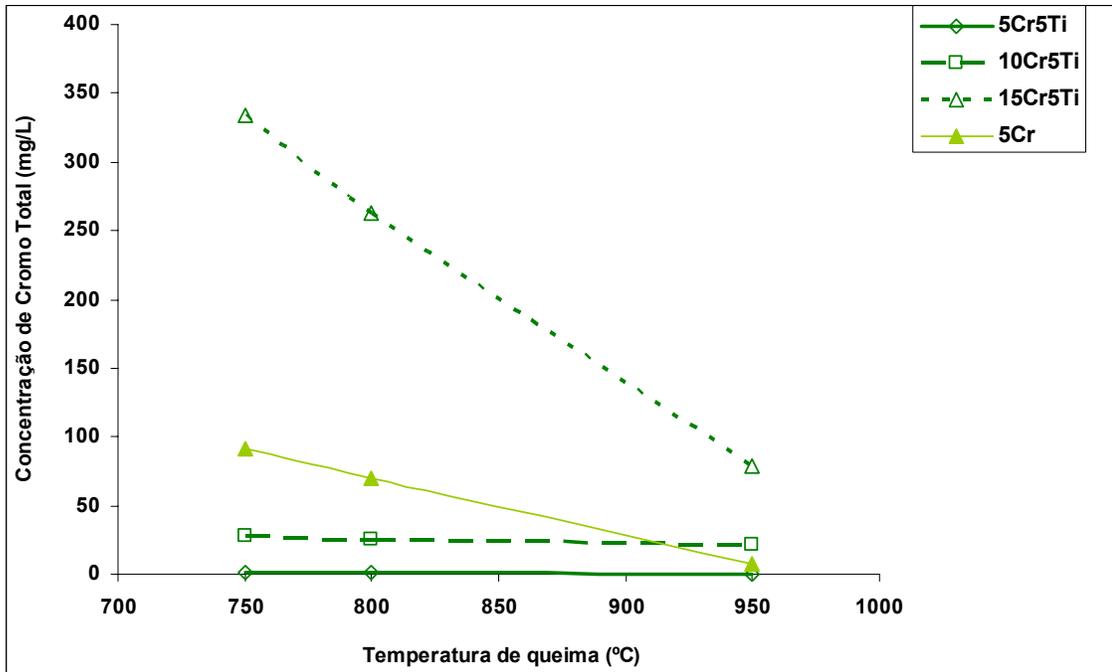


FIGURA 3 – Concentração corrigida de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Ti, 10Cr5Ti, 15Cr5Ti e 5Cr, em função da temperatura de queima, relativo a Figura 6.15.

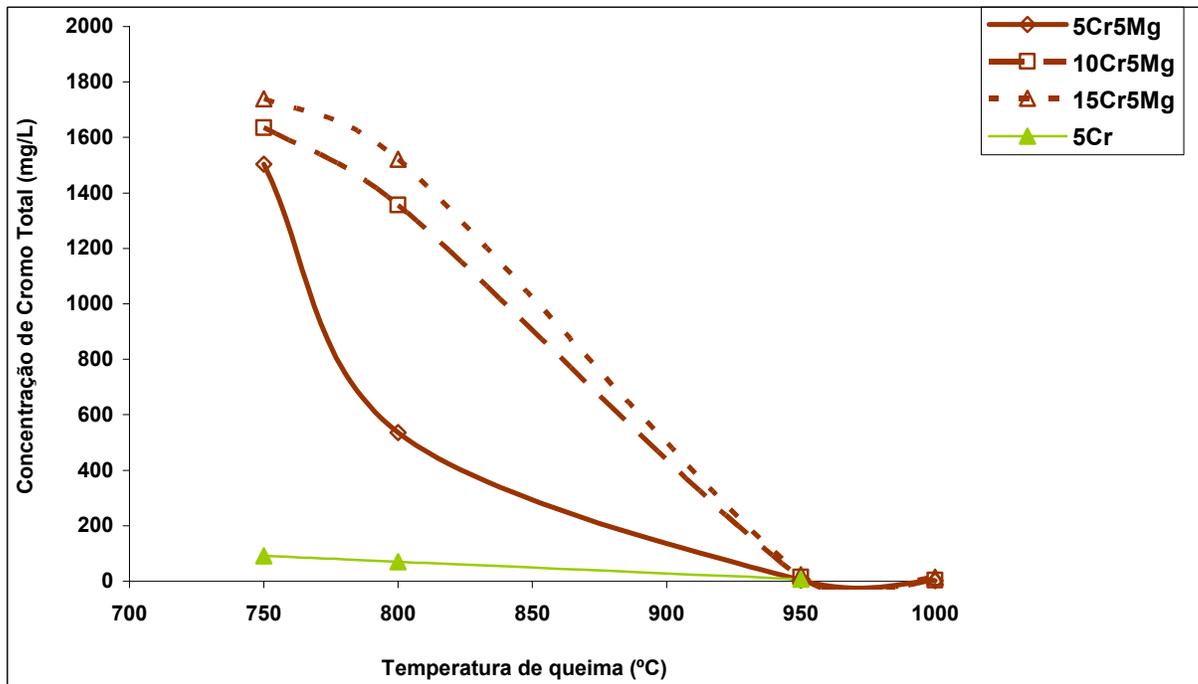


FIGURA 4 - Concentração de cromo total na lixiviação dos corpos cerâmicos obtidos a partir das formulações 5Cr5Mg, 10Cr5Mg, 15Cr5Mg e 5Cr, em função da temperatura de queima utilizada, relativo a Figura 6.17.