



Mestrado em Engenharia Ambiental

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental,

DISSERTAÇÃO

**“ESTUDO DE ROTAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DE
RESÍDUO DE ANÁLISE DE OURO POR CHUMBO – FIRE ASSAY”**

Autora: Fernanda Batalha de Magalhães

Ouro Preto, MG

2008



Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação Engenharia Ambiental
Mestrado em Engenharia Ambiental

Fernanda Batalha de Magalhães

**“ESTUDO DE ROTAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DE
RESÍDUO DE ANÁLISE DE OURO POR CHUMBO – FIRE ASSAY”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título: “Mestre em Engenharia Ambiental – Área de Concentração: Saneamento Ambiental”.

Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho

Co-Orientador: M.Sc. Eduardo L. C. N. Carvalho

Ouro Preto, MG

2008

M189e Magalhães, Fernanda Batalha de.
Estudo de rotas de tratamento e disposição de resíduo de análise de ouro por chumbo – fire-assay [manuscrito] / Fernanda Batalha de Magalhães. – 2008.
xii, 70f. : il., color; graf.; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho.
Co-orientador: Prof. Eduardo Lyse Correa Netto de Carvalho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto.
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Mestrado em Engenharia Ambiental.

Área de concentração: Saneamento Ambiental.

1. Ouro - Teses. 2. Chumbo - Teses. 3. Resíduos sólidos - Teses.
4. Extração (Química) - Teses. 5. Precipitação (Química) - Teses
I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 628.045

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br

Agradecimentos

À Deus, que me concedeu saúde e perseverança para que eu pudesse chegar até aqui e concluir mais esta etapa.

Aos Meus Pais e meu irmão Luciano, os maiores incentivadores de todas as minhas conquistas, por entenderem a minha ausência em função desta caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho, pelas sugestões e orientações, tão úteis para a conclusão deste trabalho.

Ao meu co-orientador Eduardo Lyse, pelos ensinamentos, amizade, paciência e todas as contribuições que foram imprescindíveis para alcançar os objetivos propostos.

Aos Professores Dr. Wagner da Nova Mussel e Dr. José Fernando de Paiva, componentes da banca examinadora pelas contribuições técnicas sobre o tema pesquisado.

À SGSGEOSOL Laboratórios Ltda. e a FUNDAÇÃO VICTOR DEQUECH pelo incentivo à minha pesquisa, oferecendo-me subsídios para a execução das atividades experimentais.

À Universidade Federal de Ouro Preto – ICEB, por ter propiciado a minha participação neste programa.

Ao Felipe Passos, pela amizade e participação na execução dos trabalhos experimentais.

Aos grandes amigos da TECNOLOGIA, pelos momentos de descontração, incentivo, amizade que construímos nas aflições dos trabalhos que desenvolvemos juntos.

Aos demais amigos e familiares pelo apoio incondicional.



UFOP
Universidade Federal
de Ouro Preto

Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental
ICEB - Campus – Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – MG – CEP 35.400-000
Fone: (031)3559-1725
E-mail: proagua@iceb.ufop.br

*“Estudo de Rotas de Tratamento e Disposição de Resíduo de Análise de
Ouro por Chumbo – Fire Assay”*

Autora: Fernanda Batalha de Magalhães

Dissertação defendida e aprovada, em 22 de agosto de 2008, pela banca examinadora
constituída pelos professores:

Cornelio de Freitas Carvalho

Professor Dr. Cornélio de Freitas Carvalho- Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Wagner da Nova Mussel

Professor Dr. Wagner da Nova Mussel
Universidade Federal de Minas Gerais

José Fernando de Paiva

Professor Dr. José Fernando de Paiva
Universidade Federal de Ouro Preto

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. IMPORTÂNCIA.....	1
1.2. IDENTIFICANDO Au NO LABORATÓRIO QUÍMICO.....	3
1.3. OBJETIVOS.....	5
CAPÍTULO 2.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. MÉTODO DE ANÁLISE DE Au EM LABORATÓRIO.....	6
2.2. DESCRIÇÃO DO MÉTODO Pb-FA.....	6
2.2.1. Resíduo Proveniente do Método Pb-FA.....	7
2.2.2. Riscos do Pb no Ser Humano.....	8
2.2.3. Riscos Associados à Exposição Ambiental.....	11
2.3. CLASSIFICAÇÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS..	12
2.4. GESTÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS PERIGOSOS.....	14
2.5. TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS.....	16
2.5.1. Pavimentação de Estradas.....	17
2.5.2. Estabilização por Solidificação.....	19
2.5.3. Co-processamento.....	20
2.5.4. Extração Química.....	22
2.5.5. Precipitação Química.....	23
2.5.6. Aterro Industrial.....	24
CAPÍTULO 3.....	26

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1. SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DO RESÍDUO.....	26
3.1.1. Amostragem.....	26
3.1.2. Cominuição.....	26
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO.....	27
3.2.1. Caracterização Química.....	27
3.2.2. Caracterização Mineralógica.....	28
3.2.3. Ensaio Granuloquímico.....	28
3.3. CLASSIFICAÇÃO AMBIENTAL DO RESÍDUO.....	28
3.3.1. Ensaio de Lixiviação.....	28
3.3.2. Ensaio de Solubilização.....	29
3.4. ENSAIOS PARA ROTAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DO RESÍDUO.....	30
3.4.1. Rota: Pavimentação de Estradas - Ensaio Geotécnicos.....	30
3.4.2. Rota: Redução da Concentração de Pb no Resíduo por Extração Química.....	31
3.4.2.1. <i>Métodos de Extração Química.....</i>	31
3.4.2.2 <i>Avaliação do Efeito da Concentração.....</i>	32
3.4.2.3. <i>Avaliação do Efeito do Tempo de Agitação.....</i>	32
3.4.3. Caracterização do Resíduo Secundário e Efluente (primário) Obtidos da Rota de Redução da Concentração de Pb.....	33
3.4.4. Tratamento do Efluente (primário) Obtido da Rota de Redução da Concentração de Pb.....	33
3.4.4.1. <i>Caracterização do Efluente Secundário Obtido a partir da Precipitação Química.....</i>	34
3.4.4.2. <i>Caracterização do Resíduo Obtido a partir da Precipitação Química.....</i>	34
CAPÍTULO 4.....	36

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO.....	36
4.2. CLASSIFICAÇÃO AMBIENTAL DO RESÍDUO.....	39
4.3. ROTAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DO RESÍDUO.....	41
4.3.1. Rota: Pavimentação de Estradas - Ensaios Geotécnicos.....	41
4.3.2. Rota: Redução da Concentração de Chumbo no Resíduo por Extração Química.....	42
4.3.2.1. <i>Métodos de Extração Química</i>	42
4.3.2.2. <i>Avaliação do Efeito da Concentração</i>	44
4.3.2.3. <i>Avaliação do Efeito do Tempo de Agitação</i>	46
4.3.3. Caracterização do Resíduo Secundário e Efluente (primário) Obtidos da Rota de Redução da Concentração de Chumbo.....	48
4.3.3.1. <i>Resíduo Secundário</i>	48
4.3.3.2. <i>Efluente Primário</i>	49
4.3.4. Tratamento do Efluente (primário) Obtido da Rota de Redução da Concentração de Chumbo.....	51
4.3.4.1. <i>Efluente Secundário Obtido a partir da Precipitação Química</i>	52
4.3.4.2. <i>Caracterização do Resíduo Obtido a partir da Precipitação</i>	53
CAPÍTULO 5.....	56
5. CONCLUSÕES.....	56
CAPÍTULO 6.....	59
6. PROPOSTA PARA NOVOS ESTUDOS.....	59
CAPÍTULO 7.....	60
7. REFERÊNCIAS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.: Representação gráfica dos principais usos finais do Au no período compreendido entre 1975 e 2003. Esta representação gráfica evidencia que o principal emprego do Au é como recurso monetário. (USGS, 2005).....	2
Figura 1.2.: Representação gráfica da produção mundial anual do ouro e dos respectivos valores da tonelada métrica alcançadas pelo metal ao longo do século XX (USGS, 2005).....	3
Figura 2.1.: Fotografia do recipiente refratário de massa aproximada de 0,82kg, denominado cadinho, que é utilizado para conter a amostra e o fundente durante a fusão.....	7
Figura 2.2.: Principais formas de destinação dos resíduos perigosos inventariados no Estado de Minas Gerais no período de julho/2001 a julho/2002.....	15
Figura 2.3.: Esquema ilustrativo das camadas de impermeabilização empregadas em células de aterro industrial.....	24
Figura 3.1: Fluxograma dos métodos utilizados nos trabalhos desenvolvidos.....	35
Figura 4.1.: Difratoograma de raios-X do resíduo com os seguintes picos identificados: s – quartzo (SiO_2) e a – óxido de alumínio (Al_2O_3).....	37
Figura 4.2.: Representação gráfica da disposição do contaminante chumbo (%m/m) entre as frações granulométricas analisadas para o resíduo.....	38
Figura 4.3.: Representação gráfica da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções testadas.....	42
Figura 4.4.: Representação gráfica da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico em diferentes concentrações.....	44
Figura 4.5.: Representação gráfica da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico nas concentrações de 5 e 10% v/v variando o tempo de contato.....	46
Figura 4.6: Caracterização dos efluentes primários gerados na extração química com ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v).....	50

Figura 4.7: Caracterização dos efluentes gerados na extração química com ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v) antes (efluentes primários) e após a precipitação química (efluentes secundários).....	53
Figura 4.8: Esquema representativo da Classificação Ambiental conforme a norma ABNT NBR 10.004 (2004) para o resíduo antes do tratamento e para o resíduo secundário e o resíduo PQ gerados na rota de tratamento proposta.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.: Principais efeitos adversos sobre a saúde humana relacionados ao Pb.....	10
Tabela 2.2.: Lista dos Parâmetros Inorgânicos e os seus respectivos limites máximos estabelecidos no extrato lixiviado conforme estabelecido no anexo F da Norma ABNT NBR 10.004 (2004).....	12
Tabela 2.3.: Lista dos Parâmetros os seus respectivos limites máximos estabelecidos no extrato solubilizado conforme estabelecido no anexo G da Norma ABNT NBR 10.004 (2004).....	13
Tabela 3.1.: Lista dos ensaios geotécnicos exigidos pelo DNER-ES para avaliar o potencial de utilização do resíduo como agregado fino em substituição a areia utilizada na pavimentação de estradas.....	31
Tabela 4.1.: Composição química determinada para a amostra do resíduo através da técnica de fluorescência de raios-x.....	36
Tabela 4.2.: Disposição do contaminante Pb entre as frações granulométricas analisadas para o resíduo.....	38
Tabela 4.3.: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nas amostras dos extratos lixiviados obtidos para o resíduo e para o Branco Analítico e os limites máximos estabelecidos pelo anexo F da norma ABNT NBR 10.004, (2004).....	39
Tabela 4.4.: Resultados provenientes das análises químicas realizadas nos extratos solubilizados obtidos para o resíduo e para o Branco Analítico e os limites máximos estabelecidos pelo anexo G da norma ABNT NBR 10.004, (2004).....	40
Tabela 4.5.: Resultados dos ensaios geotécnicos realizados pelo laboratório SOLOCAP – Tecnologia e Serviços de Engenharia Ltda em amostra do resíduo.....	41
Tabela 4.6: Resultados do processo de extração do chumbo obtidos para as soluções testadas.....	43
Tabela 4.7.: Resultados do processo de extração do chumbo obtidos para as soluções de extração de ácido clorídrico e nítrico em diferentes concentrações.....	45

Tabela 4.8.: Resultados da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico nas concentrações de 5 e 10%v/v variando o tempo de contato.....	47
Tabela 4.9.: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nos extratos lixiviados obtidos para o resíduo secundário após o tratamento com as soluções de extração ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v) e os limites máximos estabelecidos pelo anexo F da norma ABNT NBR 10.004 (2004).....	48
Tabela 4.10: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nos extratos solubilizados obtidos nas amostras dos resíduo secundário após o tratamento com as soluções de extração ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v) e os limites máximos estabelecidos pelo anexo G da norma ABNT NBR 10.004 (2004).....	49
Tabela 4.11: Caracterização dos efluentes primários gerados na extração química com ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v) e os limites máximos estabelecidos pela norma Resolução CONAMA 357 (2005).....	50
Tabela 4.12: Concentração média de chumbo determinado para os efluentes secundários (Efluente PQ) gerados na extração química com ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v) após a precipitação química.....	51
Tabela 4.13: Caracterização dos efluentes secundários (Efluente PQ) gerados na extração química com ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v) após a precipitação química e os limites máximos estabelecidos pela norma Resolução CONAMA 357 (2005).....	52
Tabela 4.14: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nas amostras dos extratos lixiviados obtidos para os resíduos PQ provenientes do tratamento dos efluentes primários gerados na extração química, com solução de SiO ₃ (8mg/L) e os limites máximos estabelecidos pelo anexo F da norma ABNT NBR 10.004 (2004).....	54

RESUMO

A técnica analítica mais utilizada na determinação de ouro é o método clássico de fusão chumbo Fire-Assay (Pb-FA) que infelizmente produz o resíduo “cadinho”. Este resíduo foi submetido à caracterização química, mineralógica e granulométrica e classificado conforme a norma brasileira ABNT NBR 10004:2004. Foi verificada a possibilidade do seu reaproveitamento como agregado fino em substituição a areia utilizada na pavimentação de estradas e de remoção de chumbo através do uso de soluções químicas.

Os resultados mostraram que o resíduo é Perigoso – Classe I e apresenta 0,079% de chumbo, bioacumulativo e tóxico, que pode causar efeitos adversos aos seres humanos, animais e plantas. O resíduo não apresentou as especificações necessárias para o seu reaproveitamento na pavimentação de estradas e o chumbo pode ser removido com a utilização das soluções extratoras de ácido clorídrico e ácido nítrico na concentração de (5% v/v) com o tempo de contato de 1 hora.

ABSTRACT

The analytical technique more often used in Gold prospecting is the classic method of melting lead by fire assay (Pb-FA) which unfortunately produces solid waste “crucible”. This waste was characterized by Chemical, Mineralogical and Particle Size Distribution and classified in according with Brazilian Environmental Legislation (ABNT NBR 10004: 2004). The research intended to evaluate the utilization feasibility of waste as raw materials in the Pavements and to remove lead by acid leaching.

The results showed that waste was classified as hazardous waste (class I) and has 0.079% of lead, a bioaccumulative and toxic metal that can cause adverse effects on humans, animals and plants. This waste has not potential to be used as raw material in the Pavements and the lead can be removing by hydrochloric and nitric acid (5% v/v) at 1h of stirring.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA

O ouro (Au) foi um dos primeiros metais utilizados pelos seres humanos. Esse fato se deve pela sua ocorrência no estado nativo e por suas propriedades de ductilidade e maleabilidade, caracterizando-se, portanto como um metal de fácil manejo para a confecção de ferramentas primitivas. Os primeiros indícios de uso do Au têm origem no Oriente Médio durante a era Neolítica quando eram coletados diretamente no leito dos rios ou concentrados por métodos gravimétricos (MARSDEN, 2006).

Au é considerado como um metal precioso, termo que evidencia o seu elevado valor econômico e a sua rara ocorrência. A concentração média de Au na crosta terrestre é de 0,005g/t, valor muito baixo quando comparado, por exemplo, à ocorrência de prata (0,07g/t) e cobre (50g/t). No Egito, por volta de 3.050 a.C. esse metal já era utilizado na fabricação de artefatos e para fins monetários na forma de grãos ou de pequenas barras e desde então seus principais fins tem sido como matéria-prima na fabricação de jóias e objetos de decoração. Essas aplicações continuam em evidência nos dias de hoje, assim como matéria prima de componentes industriais e como moeda representando bens de investimento e reserva, conforme evidenciado na Figura 1.1. (TULLY, 2007; MARSDEN, 2006; USGS, 2005; KLEMM, 2001; BAREFOOT, 1999).

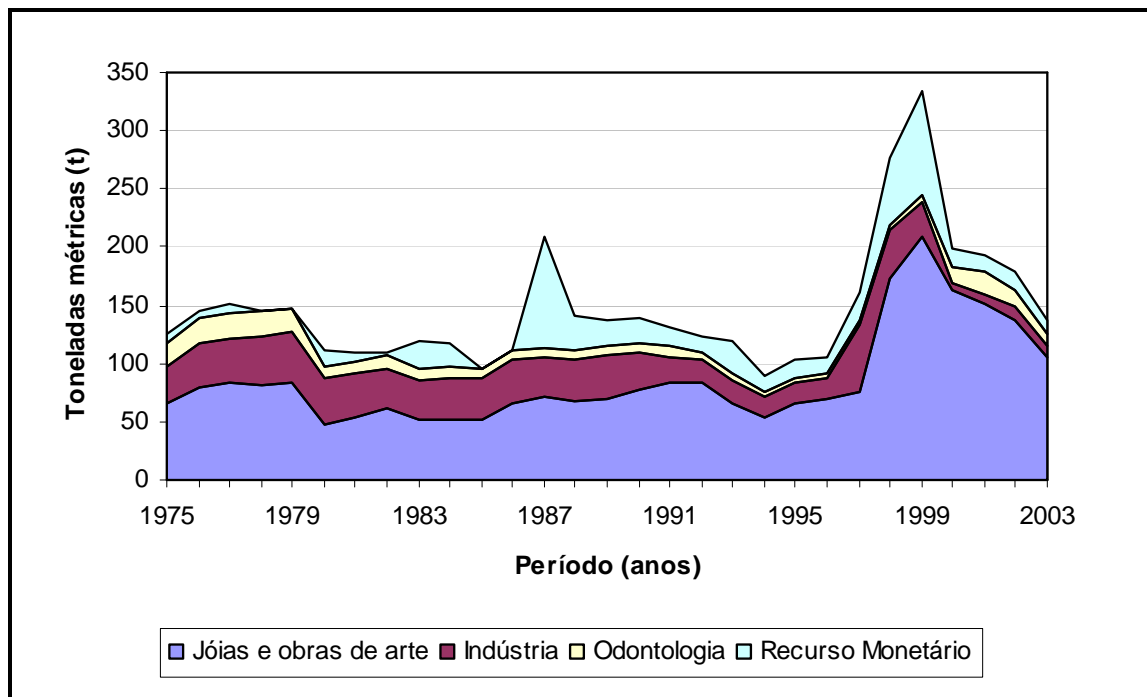


Figura 1.1. Representação gráfica dos principais usos finais do Au no período compreendido entre 1975 e 2003. Esta representação gráfica evidencia que o principal emprego do Au é como recurso monetário. (USGS, 2005).

Apesar da consolidação do Au como metal de alto valor agregado e importante moeda de troca, durante um longo período do século XX, o governo dos EUA manteve o preço oficial de venda estável. Com esta estabilidade a indústria mineral do metal passou por um momento de crise com uma exploração limitada e com pouco avanço nas áreas de pesquisa e desenvolvimento (MARSDEN, 2006).

A partir de 1970, as turbulências políticas e a desvalorização do dólar elevaram o preço do ouro, conforme apresentado na Figura 1.2. Esta valorização associado à evolução tecnológica impulsionaram a reabertura de minas abandonadas e a viabilização da exploração de áreas de baixo potencial mineral, que contribuíram para a manutenção dos elevados índices de produção (MARSDEN, 2006; ROCKERBIE, 1999).

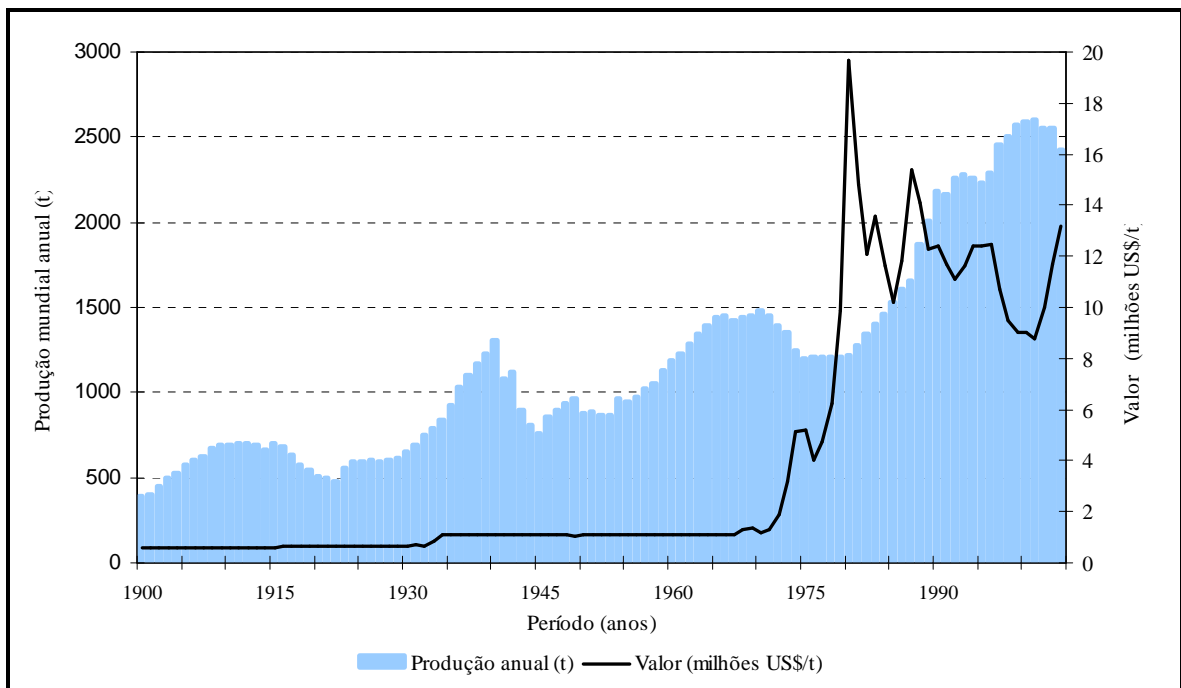


Figura 1.2.: Representação gráfica da produção mundial anual do ouro e dos respectivos valores da tonelada métrica alcançadas pelo metal ao longo do século XX (USGS, 2005).

As condições econômicas favoráveis aqueceram o mercado do Au, despertando interesses das companhias mineradoras pela pesquisa em todo o mundo para a exploração de novas jazidas. Devido aos seus baixos níveis de concentração nas áreas de exploração, que na maioria dos casos não ultrapassa 3g/t, e à sua distribuição heterogênea nas rochas, associadas à alta variabilidade granulométrica, torna necessária a quantificação do Au em laboratório químico como principal ferramenta nos estudos de sondagem e pesquisa mineral (JUVONEN, 2002).

1.2. IDENTIFICANDO Au NO LABORATÓRIO QUÍMICO

O Au é determinado em Laboratório químico através de várias técnicas analíticas que envolvem etapas de extração ou pré-concentração através da fusão, seguida pela etapa de quantificação através das técnicas de precipitação, espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (AAS), análise instrumental por ativação neutrônica (INAA), espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado ligado ao espectrômetro de massas (ICP-MS). (ANDERSON, 2005, JUVONEN, 2002, BAREFOOT, 1999, JUVONEN, 1999, SUNYALI, 1998).

Dentre as técnicas de extração merecem destaque os processos realizados com sais de cianeto, soluções ácidas e solventes orgânicos.

A extração com sais de cianeto é muito eficiente, capaz de recuperar Au de jazidas com baixos teores nesse metal apresentando nível de extrações superiores a 90%. Entretanto, esta técnica apresenta baixa seletividade e alto nível de interferentes além do requerer grandes quantidades de amostras e reagentes para a determinação de Au. Esta técnica é responsável pela geração de grandes volumes de efluentes contendo cianeto e metais solúveis, que podem ocasionar efeitos crônicos e letais nos seres vivos. (JUVONEN, 1999)

O processo de extração utilizando soluções ácidas, como por exemplo, ouro-água-régia (Au-AR) utiliza pequenos volumes de amostras e apresenta baixos limites de detecção. No entanto apresenta baixa eficiência na extração do Au para minérios com elevados teores de sílica e fornece resultados com baixa exatidão. Esta técnica também é responsável pela geração de grandes volumes de efluentes ácidos contendo metais representando fonte de contaminação para os recursos hídricos e seres vivos. (JUVONEN, 1999)

A determinação de Au através dos processos de preconcentração apresenta altos níveis de precisão e exatidão, e atinge baixos limites de detecção. Merecem destaque os processos Níquel-Fire-Assay (Ni-FA) e Chumbo-Fire-Assay (Pb-FA). Estas técnicas apresentam baixos níveis de interferentes relacionados com o efeito matriz, além de baixo custo. No entanto gera resíduos sólidos que apresentam metal tóxico em sua composição. (MUIR, 2005; LAURUS, 1999).

A necessidade de delineamento do Au presente nas áreas de interesse em pesquisa mineral ocasiona a realização de análises de um elevado número de amostras tornando as técnicas analíticas foco de preocupação ambiental devido aos resíduos tóxicos gerados. (MUIR, 2005).

1.3. OBJETIVOS

Este trabalho baseia-se no resíduo sólido cadinho, denominado “resíduo”, gerado no processo de análise de ouro através da técnica Pb-FA, cujos objetivos desta dissertação foram:

- Caracterização do resíduo;
- Classificação Ambiental do resíduo;
- Estudo de rotas para tratamento e disposição do resíduo.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MÉTODO DE ANÁLISE DE Au EM LABORATÓRIO

Em materiais geológicos, o mais importante método de análise química utilizado para pré-concentração de Au e a sua separação em fase metálica e silicatos é a fusão chumbo-fire-assay (Pb-FA) (BUGBEE, 1981). Esta técnica, conhecida como método clássico, é utilizada desde os tempos medievais, e apresenta altos níveis de precisão e exatidão, e atinge baixos limites de detecção, da ordem de ng.g^{-1} (ANDERSON, 2005). Estas vantagens faz com que o método Pb-FA seja também empregado na determinação dos metais do grupo da platina (PGEs) composto por seis elementos sendo eles, platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), irídio (Ir), rutênio (Ru) e ósmio (Os) (RAO, 2000; BAREFOOT, 1999).

2.2. DESCRIÇÃO DO MÉTODO Pb-FA

Para a determinação do ouro através da técnica Pb-FA em materiais geológicos é necessário que a amostra seja britada e em seguida pulverizada em moinho de panelas até atingir granulometria inferior a $75\mu\text{m}$. Uma alíquota de 20g desta amostra é transferida para uma embalagem plástica contendo 50g de litargírio (PbO) e 200g de fundente composto por 32g Na_2CO_3 , 44g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 52g K_2CO_3 , 52g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 20g de quartzo (SiO_2) e solução de AgNO_3 . Em seguida a amostra e os reagentes são homogeneizados e colocados em um cadinho, recipiente refratário, e levados ao forno para fusão durante 1 hora a 1.100°C . O cadinho após utilização contamina-se com Pb, passando a ser o resíduo objeto de estudo desta dissertação. A carga fundida no cadinho é transferida para um molde de ferro, denominado coquilha, para resfriamento. Após o resfriamento são formadas duas fases sólidas, amálgama metálica formada pelo chumbo, Au, PGEs e escória de quartzo composta pelos constituintes da amostra analisada. O amálgama, denominado de “botão de chumbo”, é transferido para uma copela, recipiente magnésiano, e retornado ao forno a temperatura de 940°C para oxidação do chumbo e formação de um amálgama de prata, denominado de “pérola de prata”. Esta etapa é chamada de copelação.

Após a copelação, a pérola de prata é transferida para um tubo de ensaio e dissolvida com a adição de 0,5mL de HNO₃ (65%v/v) e 1,5mL de HCl (37%v/v). O tubo é levado para aquecimento em bloco digestor e após a dissolução completa da pérola de prata são adicionados 10mL de solução de HCl (6mol/L) (RAO 2000; JUVONEN, 1999; ABNT – NBR 10002, 1987).

A solução obtida através da digestão ácida é utilizada para a determinação dos metais Au e PGEs através do uso das técnicas de espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (AAS), análise instrumental por ativação neutrônica (INAA), espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado ligado ao espectrômetro de massas (ICP-MS) (RAO, 2000; BAREFOOT, 1999; HALL, 1990).

2.2.1. Resíduo Proveniente do Método Pb-FA

Os laboratórios químicos sejam industriais, de pesquisa ou ensino, que utilizam a técnica Pb-FA geram o resíduo cadinho contaminado com chumbo proveniente do uso de óxidos deste elemento como agente redutor. Este resíduo, conforme apresentado na Figura 2.1., é gerado, em geral, após a sua utilização em quatro fusões como recipiente para conter a amostra e os reagentes.



Figura 2.1.: Fotografia do recipiente refratário de massa aproximada de 0,82kg, denominado cadinho, que é utilizado para conter a amostra e o fundente durante a fusão.

Conforme Internal Round Robin for Gold Analysis (2007), no cenário mundial existem 82 laboratórios que determinam ouro através da técnica Pb-FA, que correspondem a potenciais fontes geradoras deste resíduo.

De acordo com o principal fabricante de cadinhos no Brasil são realizados 1,5 milhões de análises Pb-FA ao ano o que corresponde à geração de 330 toneladas anuais deste resíduo com presença de Pb.

O chumbo (Pb) é um elemento de ocorrência natural, de cor cinza do grupo 14 da tabela periódica, com número atômico igual a 82 e massa atômica relativa e densidade iguais a 207,2 unidades de massa atômica (1 uma = $1,6605402 \times 10^{-27}$ kg) e 11.340 kg.m^{-3} , respectivamente (VOGUEL, 1981).

Dos compostos encontrados o óxido de Pb, de cor amarela, apresenta grande aplicação industrial, sendo utilizado nas placas de baterias e acumuladores elétricos e como pigmento em tintas, vernizes, esmaltes e artefatos vitrificados. Este óxido é um composto, inodoro, que apresenta ponto de fusão de $886 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade 9.500 kg.m^{-3} . Este óxido decompõe a temperatura de $1.472 \text{ }^\circ\text{C}$ com liberação de produtos e gases tóxicos de Pb (DUROX, 2005).

2.2.2. Riscos do Pb no Ser Humano

Pb é um elemento de ocorrência natural e onipresente no meio ambiente, devido às inúmeras atividades industriais que favorecem sua ampla distribuição (BAGCHI, 2005).

Uma vez presente no meio ambiente a inalação (importante rota na exposição ocupacional) e a ingestão (via predominante para a população em geral) representam as principais vias de entrada de Pb no organismo humano, no qual não apresenta função fisiológica conhecida. O Pb presente no organismo tem a capacidade de inibir ou imitar a ação do cálcio e interagir com proteínas interferindo no funcionamento das células alterando os processos bioquímicos fundamentais (MOREIRA, 2004).

O fato de o Pb seguir o caminho metabólico do cálcio faz com que ele se acumule nos ossos e dentes. Estes grandes depósitos servem para manter os níveis de Pb no sangue mesmo após o término da exposição e o desaparecimento dos sintomas clínicos e, também, como fonte deste metal para a produção do esqueleto fetal (BARBOSA JÚNIOR, 2006; WORD HEALTH ORGANIZATION, 1989).

O Pb é bioacumulativo, ou seja, mantém acumulado no organismo humano durante elevados períodos de tempo devido à lentidão do processo de excreção. O seu tempo de meia-vida no sangue é de 36 dias, enquanto que nos tecidos moles é de 40 dias. Nos ossos, este tempo pode chegar a 27 anos. As principais vias de excreção do Pb são principalmente pela urina (75-80%), fezes (15%), suor, descamação cutânea, cabelo e unhas (<8%) e através do leite materno (BARBOSA JÚNIOR, 2006; MOREIRA, 2004).

Apesar dos ossos serem os maiores depósitos de Pb os primeiros efeitos adversos são observados no sistema nervoso central, plasma, medula óssea e rins (JAROSIŃSKA, 2006; MOREIRA, 2004).

Em crianças a presença de Pb ocasiona a redução da capacidade de aprendizagem, a deficiência neurológica, levando ao coma e morte (BAGCHI, 2005). Outros efeitos adversos à saúde humana que estão relacionados ao Pb estão apresentados na Tabela 2.1. (JAROSIŃSKA, 2006; DUROX, 2005; MOREIRA, 2004).

Devido aos efeitos adversos causados pela exposição do homem ao Pb a sua determinação é necessária para diagnosticar e rastrear a sua presença. A determinação amplamente utilizada é a quantificação de Pb no plasma sanguíneo (Pb-S) (BARBOSA JÚNIOR, 2006; MOREIRA, 2004).

Tabela 2.1.: Principais efeitos adversos sobre a saúde humana relacionados ao Pb.

Tipos de danos à saúde	Efeitos adversos
Neurológicos	Encefalopatia aguda e crônica; cegueira, perda da fala, neuropatia periférica; irritabilidade, tremores musculares, alucinações, perda de memória, debilidade dos músculos extensores, diminuição do QI (crianças).
Hematológicos	Anemia; mudanças nas atividades enzimáticas.
Endócrinos	Danos aos rins e no desenvolvimento das células, dentes e ossos.
Desenvolvimento (Crianças)	Redução no crescimento.
Renais	Nefropatia, nefrite crônica, retenção de ácido úrico e gota saturnínica.
Reprodutivos	Fertilidade reduzida e risco de abortos espontâneos.
Carcinogênicos	Efeitos nos rins e células do DNA genômico.
Cardiovasculares	Provável aumento na pressão sanguínea, lesões cardíacas e eletrocardiogramas anormais.
Gastrointestinais	Cólicas, diarreia, gastrites.
Hepáticos	Redução do metabolismo.

Apesar de não se conhecer índices seguros de exposição ao Pb, são estabelecidos limites de tolerância. No Brasil o limite de tolerância para o Pb no organismo é de $0,6 \text{ mg.L}^{-1}$ (índice biológico máximo permitido - IBMP) e no ar é de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$. Estes limites representam o dobro dos valores estabelecidos pelos Estados Unidos (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) que são respectivamente, $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mg.m}^{-3}$. (BRASIL NR15, 2006; MOREIRA, 2004).

2.2.3. Riscos Associados à Exposição Ambiental

O Pb, quando presente no ar na forma de material particulado, pode ser removido de forma rápida para o solo ou recurso hídrico através da deposição. Após a deposição na água ele mantém o equilíbrio entre o sedimento e a fase aquosa permanecendo na forma suspensa e dissolvida, facilitando a contaminação de organismos vivos como as plantas e os animais (WORD HEALTH ORGANIZATION, 1989).

A ocorrência de Pb nas plantas é resultante dos processos de captação e incorporação, sendo que o metal afeta as plantas em locais onde as concentrações ambientais são muito elevadas, embora a captação de metais não ocorra numa resposta linear às concentrações no solo, exceto em níveis muito baixos. A contaminação das plantas terrestres pode ocasionar a redução do rendimento de safras agrícolas como da produção de alimentos para animais. Existem poucas evidências das plantas aquáticas serem afetadas pela presença do Pb em concentrações abaixo de 15mg/L (PAOLIELLO, 2001; WORD HEALTH ORGANIZATION, 1989).

Em animais existe uma correlação positiva entre o Pb nos tecidos e as concentrações do metal provenientes da dieta, embora os níveis tissulares sejam quase sempre baixos. A distribuição de Pb no organismo animal está intimamente relacionada ao metabolismo do cálcio, sendo que a fauna aquática é a mais afetada (PAOLIELLO, 2001). Os peixes, por exemplo, acumulam Pb principalmente nas brânquias, fígado, rins, ossos e ovos (WORD HEALTH ORGANIZATION, 1989).

No entanto, a presença do Pb nos recursos hídricos merece maior atenção por ser a via principal para contaminação dos organismos vivos. No Brasil o limite máximo aceitável para Pb em efluentes a serem lançados em corpos hídricos conforme a Resolução CONAMA (2005) é de 0,5mg/L.

O estabelecimento de limites de lançamento de Pb minimiza o seu lançamento indiscriminado, prevenindo a contaminação dos corpos receptores e a manutenção da qualidade dos recursos hídricos.

2.3. CLASSIFICAÇÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A classificação ambiental dos resíduos sólidos é uma etapa relevante para a escolha das estratégias para definir os sistemas de gerenciamento e disposição e avaliar a eficiência das rotas de tratamento propostas.

A norma ABNT NBR 10.004 (2004) estabelece classificações para resíduos sólidos quanto a sua periculosidade, ou seja, característica apresentada pelo resíduo em função de suas propriedades físicas, químicas ou infectocontagiosas, que podem representar potencial de risco à saúde pública e ao meio ambiente.

De acordo com sua periculosidade os resíduos sólidos podem ser classificados como Classe I - Perigosos e Classe II – Não perigosos. Os resíduos são classificados como perigosos se apresentarem propriedades tóxicas, inflamáveis, corrosivas, reativas ou patogênicas (ABNT NBR 10.004, 2004).

Um resíduo é caracterizado como tóxico, por exemplo, se o resíduo submetido ao ensaio de lixiviação (item 3.3.1) gerar um extrato lixiviado com um contaminante em concentração superior ao valor máximo estabelecido no anexo F da Norma ABNT NBR 10.004 (2004), conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2.: Lista dos Parâmetros Inorgânicos e os seus respectivos limites máximos estabelecidos no extrato lixiviado conforme estabelecido no anexo F da Norma ABNT NBR 10.004 (2004).

Parâmetro	Limite máximo (mg/L)
Arsênio	1,0
Bário	70,0
Cádmio	0,5
Chumbo	1,0
Cromo Total	5,0
Fluoreto	150,0
Mercúrio	0,1
Prata	5,0
Selênio	1,0

Se os resultados do ensaio de lixiviação não superarem os limites máximos é necessário realizar o ensaio de solubilização (item 3.3.2) para classificar se o resíduo é, ou não é, Inerte. Neste caso o resíduo é submetido a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente e a análise química para verificar se apresentam constituintes superiores aos padrões de potabilidade da água conforme apresentados no Anexo G da Norma ABNT NBR 10.004 (2004), conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3.: Lista dos Parâmetros os seus respectivos limites máximos estabelecidos no extrato solubilizado conforme estabelecido no anexo G da Norma ABNT NBR 10.004 (2004).

Parâmetro	Limite máximo (mg/L)
Alumínio	0,2
Arsênio	0,01
Bário	0,7
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cianeto	0,07
Cloreto	250,0
Cobre	2,0
Cromo Total	0,05
Fenóis totais	0,01
Ferro	0,3
Fluoreto	1,5
Manganês	0,1
Mercúrio	0,001
Nitrato	10,0
Prata	0,05
Selênio	0,01
Sódio	200,0
Sulfato	250,0
Surfactantes	0,5
Zinco	5,0

Se o extrato solubilizado apresentar resultados acima dos valores máximos estabelecidos, o extrato é classificado como Classe II – A – Não Perigosos – Não Inertes. Caso todos os resultados fiquem abaixo do limite, o resíduo é classificado como Classe II – B – Não Perigosos – Inertes.

Para obtenção do extrato lixiviado é seguido o procedimento estabelecido na norma ABNT NBR 10.005 (2004) baseado no procedimento EPA 1311 (1992) e para obtenção do extrato solubilizado é seguido o procedimento estabelecido na norma ABNT NBR 10.006 (2004).

2.4. GESTÃO AMBIENTAL DE RESÍDUOS PERIGOSOS

Os Resíduos sólidos são os resíduos no estado sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de estações de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (ABNT 10.004, 2004).

Nos tempos atuais, com a intensa atividade industrial associada à cultura consumista o resíduo é um produto final de existência inevitável. No estado de Minas Gerais, por exemplo, foram gerados no período de julho/2001 a julho/2002, 828.182,75 toneladas de resíduos perigosos, sendo que 231,30 toneladas correspondem a pilhas e baterias contendo chumbo. O gerenciamento destes resíduos perigosos consistiu no armazenamento na própria empresa (4,06%) e em destinação interna (86,32%) e externa (9,62%). A principal forma de destinação utilizada para os resíduos perigosos correspondeu a sua deposição em aterro industrial próprio (65,95%), conforme evidenciado na Figura 2.2. (FEAM, 2003).

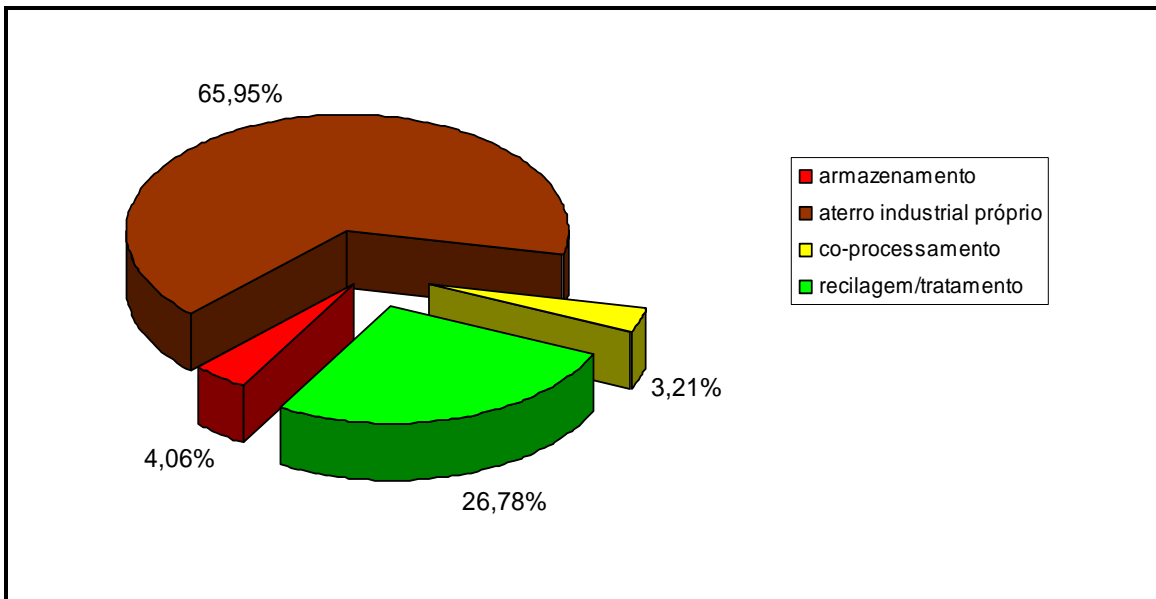


Figura 2.2.: Principais formas de destinação dos resíduos perigosos inventariados no Estado de Minas Gerais no período de julho/2001 a julho/2002. (FEAM, 2003)

Conforme os dados apresentados na Fig. 2.2., foi conferido ao resíduo uma conotação negativa, como um material sem valor, com propriedades perigosas ou tóxicas no qual a principal solução é o seu confinamento com o propósito de reduzir o risco ambiental.

Neste contexto, uma outra solução seria os geradores trabalharem com políticas de valorização dos resíduos iniciando com uma definição mais estratégica. Por exemplo, considerar o resíduo como um produto que não foi usado em todo seu potencial, incentivar um comportamento responsável e modernizar os seus processos produtivos a fim de completar o seu ciclo de vida; podem ser alternativas que reflitam um desenvolvimento sustentável minimizando o seu potencial poluidor. (DIKEMA, 2000; VISVANATHAN, 1996)

2.5. TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

O aumento populacional, o desenvolvimento da industrialização e a tendência de se dispor inadequadamente os resíduos gerados são fatos e desafios de todos os países. Os rastros do desenvolvimento e a falta de sensibilidade do homem denunciam claramente o desequilíbrio no ecossistema, provocando desarmonia e conseqüências gravíssimas na saúde da população, influenciando diretamente para a má qualidade de vida, principalmente nos países em desenvolvimento.

Nas últimas décadas, o crescente e contínuo desenvolvimento tecnológico de determinados setores industriais associados à mineração e metalurgia, acarretou em um acúmulo de quantidades consideráveis de subprodutos dos processos de fabricação, os quais não são comercializados e tampouco utilizados por indústrias de outros setores. Estes resíduos industriais, na maioria contaminados com metais tóxicos, têm sido desprezados durante muito tempo, acumulando-se nas próprias fábricas, ou mesmo sendo despejados na natureza, tornando-se fontes de poluição. (MAGALHÃES, 2004)

No entanto, o advento do modelo linear de produção industrial e da sociedade de consumo, estreitamente aliados ao aumento da população vem tornando o problema mais complexo. No modelo atual de produção, os resíduos sempre são gerados na produção de bens de consumo. Ao final da vida útil eles se convertem em resíduos. Assim, a massa de resíduos gerados é superior a massa de bens de consumo em longo prazo para qualquer economia (JOHN, 2000).

Neste processo, matérias-primas não-renováveis são transformadas em lixo que se acumulam nos pátios das empresas ou em aterros, e muitas vezes, concentrando produtos perigosos. Esta concentração de resíduos perigosos significa muitas vezes um risco ambiental posto que acidentes são possíveis especialmente porque não existe garantia que no longo prazo eles continuarão a serem guardados e operados com segurança e responsabilidade.

De fato, os resíduos se transformaram em graves problemas urbanos e ambientais com um gerenciamento oneroso e complexo (FONSECA, 2003). A escassez de área de deposição de resíduos causada pela ocupação e valorização de áreas urbanas, os altos custos sociais no gerenciamento de resíduos, problemas de saneamento público e contaminação ambiental são alguns destes problemas (JOHN, 2000; GÜNTHER, 2000; PINTO, 1999).

Por outro lado, muitas destas matérias-primas estão se esgotando ou estão disponíveis em locais cada vez mais distantes do centro de consumo ou de difícil acesso (JOHN, 2000; GÜNTHER, 2000). Tais problemas são resultados da intensa industrialização, advento de novas tecnologias, crescimento populacional e concentração de pessoas em centros urbanos e diversificação de bens de consumo e serviços.

Mediante esses problemas faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas de gerenciamento responsável de resíduos associados a políticas de valorização. Neste caso, deve se iniciar um estudo das técnicas atuais mais empregadas no tratamento e disposição de resíduos a fim de realizar estudos e adaptações para obter uma rota de tratamento/disposição mais adequada em termos ambientais. (VISVANATHAN, 1996)

2.5.1. Pavimentação de Estradas

A busca por materiais alternativos para uso na construção de pavimentos rodoviários justifica-se pelo fato de o setor rodoviário ser responsável por mais de 70% das cargas transportadas no Brasil, bem como por existir cerca de 1,7 milhões de quilômetros de estradas públicas vicinais. Associa-se a isto a necessidade de que as rodovias sejam trafegáveis durante todo o ano, com qualidade e maior segurança, diminuindo assim o número excessivo de acidentes nas estradas e os danos à frota nacional de veículos e ao meio ambiente. Estas constatações abrem um campo amplo para a busca de materiais alternativos, de baixo custo e elevado desempenho; e para a construção de pavimentos rodoviários, garantindo resistência mecânica e uma vida útil mais longa. (MACHADO *et al.*, 2003)

Uma solução tecnológica está na aplicação de resíduos industriais como aditivos químicos para melhorar as características geotécnicas dos solos. Isto é essencial para solucionar a

problemática da pavimentação para muitas regiões brasileiras, em geral cobertas por solos de baixa resistência mecânica, bem como para garantir a retirada dos resíduos industriais do meio ambiente e confiná-los em condições controladas na estrutura das rodovias. (MACHADO *et al.*, 2003).

No Brasil, em termos práticos, esta técnica tem sido processada via o emprego de areias de fundição, escórias de aciaria, fragmentos de borracha (pneus e resíduos de sola de sapato), cerâmica vermelha, resíduos de construção civil (construção e demolição) e resíduo das indústrias de celulose. Estes resíduos são destinados à cobertura de camadas asfálticas, pavimentação de ruas construção de base e sub-base na pavimentação de rodovias, enchimento de fundações de construção e aterro de vias de acesso (MACHADO, 2006),

A utilização de resíduos proporciona pavimentos com alta rigidez; elevada viscosidade; maior resistência à oxidação, trincas e deformação sob a ação de cargas; baixa permeabilidade; maior durabilidade; além de permitir a redução significativa da exploração de matérias primas tradicionais de fontes normalmente não renováveis e dos custos das obras (MACHADO *et al.*, 2003).

No caso das rodovias brasileiras, os materiais destinados à pavimentação de estradas devem satisfazer as especificações definidas pelo Departamento Nacional de Estradas de Rodagem - Especificação de serviço (DNER-ES) e serem autorizadas, através da emissão da licença de operação, pelos órgãos ambientais competentes que avaliam os riscos de contaminação do meio ambiente. Segundo os órgãos rodoviários nacionais, esta técnica vem sendo empregada com relativo sucesso em algumas cidades brasileiras, a exemplo de São Paulo, Belo Horizonte, Vitória e Ribeirão Preto, que utilizam 1% (cerca de 350 mil toneladas) da escória de aciaria produzida anualmente no Brasil.

Além de beneficiar os usuários dos pavimentos rodoviários, as indústrias conseguem um destino adequado para o seu estoque de resíduos e cumprem as metas ambientais de reciclagem desse tipo de subproduto. (MACHADO *et al.*, 2003). O desafio está em conseguir com que as malhas rodoviárias absorvam maiores quantidades de resíduos, pois conforme o Instituto Brasileiro de Siderurgia somente as indústrias siderúrgicas produzem cerca de 35 milhões de toneladas ao ano de escórias de aciaria.

2.5.2. Estabilização por Solidificação

A Estabilização por Solidificação (E/S) é conhecida desde 1950, como uma das mais populares técnicas utilizadas para o tratamento e disposição de resíduos radiativos. Após 1970 a E/S foi amplamente utilizada para o tratamento de resíduos químicos perigosos (BATCHELOR, 2006; PARK, 2000).

A E/S é obtida através da adição de cimento Portland que promove alterações nas propriedades físicas e químicas dos resíduos, conferindo menor disponibilidade dos contaminantes (BATCHELOR, 2006). Esta estabilidade elimina ou reduz consideravelmente os processos de lixiviação que disponibilizam os contaminantes perigosos para o meio ambiente (GEYSEN *et al.*, 2004; PARK, 2000).

A redução na quantidade do metal lixiviado pode ser devido às reações de adsorção, precipitação, complexação, oxi-redução ou substituição formando soluções sólidas (BATCHELOR, 2006; GEYSEN *et al.*, 2004).

A técnica de E/S pode ser utilizada para tratamento de resíduos sólidos, semi-sólidos, lodos, efluentes industriais, lamas provenientes de processos de galvanoplastia e de estações de tratamento de resíduos contaminados com chumbo (ANGELIS *et al.*, 2002; ROSSETTI, 2002; PARK, 2000) e de solos e sedimentos contaminados (KUMPIENE *et al.*, 2007; BATCHELOR, 2006).

A eficiência do processo de E/S deve ser avaliado sempre que possível através dos ensaios mecânicos como resistência a compressão, nível de permeabilidade de água, densidade, porosidade e durabilidade (BATCHELOR, 2006; LEE, 2006) e de ensaios químicos que simulam processos naturais de lixiviação (LEE, 2006; ABNT NBR 10.004:2004, ROSSETTI, 2002; SANCHEZ, 2002; POON, 1997; LIN, 1995)

A E/S apresenta maior eficiência na imobilização de Pb quando comparados com os metais cromo, cádmio, bário, zinco, arsênio, níquel e berílio (KUMPIENE *et al.*, 2007; ANGELIS *et al.*, 2002; CRANNELL *et al.*, 2000; PARK, 2000). Em casos em que a concentração de PbO são inferiores a 0,05% m/m é possível atingir uma eficiência de 100% no processo de

E/S. No entanto, esta eficiência é reduzida a 50% para resíduos que apresentam teores de Pb superiores a 0,5%*m/m*. (BARROS, 2004; GEYSEN *et al.*, 2004).

Os resíduos depois de submetidos a E/S podem ser utilizados como agregados na fabricação de blocos de concreto e utilizados em pavimentação de vias rodoviárias, em locais de baixa disponibilidade de matéria prima. As principais desvantagens dessa técnica estão relacionadas com o aumento de peso e volume dos resíduos e as dificuldades relacionadas com a implantação de técnicas de reaproveitamento dos resíduos após a E/S fazendo com que o seu destino final seja o aterro industrial. (SILVA *et al.*, 2007; PENPOLCHAROEN, 2005).

2.5.3. Co-processamento

O co-processamento é a destruição térmica de resíduos em fornos rotativos aquecidos 1450°C utilizados para a produção de clínquer portland, o principal constituinte do cimento (SERCLÉRAT, 2000).

Podem ser destruídos através desta técnica os resíduos líquidos, sólidos e pastosos, como os originados das seguintes atividades industriais: petroquímica, química, montadoras, autopeças, eletroeletrônica, siderurgia, metalurgia, metal-mecânica, celulose e papel. Enquanto que a destruição dos resíduos organoclorados, organofosforados, radioativos, hospitalares, domiciliares, pesticidas e explosivos deve ser evitada por esta técnica (GLASSER, 1996; VISVANATHAN, 1996).

Os resíduos podem ser utilizados como potencial energético em substituição ao carvão vegetal ou óleo utilizado como combustível, reduzindo o consumo de recursos naturais não renováveis (MOKRZYCKI, 2003, PRISCIANDARO, 2003).

Entretanto, a principal aplicação do co-processamento está na utilização dos resíduos como matéria-prima na fabricação de cimento. Neste caso os resíduos são fundidos formando uma solução sólida, que mantém os metais, principais contaminantes dos resíduos, incorporados e estabilizados na rede cristalina do clínquer (ANDRADE, 2003).

As principais vantagens desta técnica estão relacionadas com o fato da tecnologia ser consagrada internacionalmente, contribuir com a economia de recursos naturais não renováveis e atender a uma grande variedade de resíduos promovendo a sua destruição total (MOKRZYCKI, 2003).

Apesar do co-processamento representar uma solução para a eliminação dos resíduos acumulados pelos geradores ele agrega novos riscos à cadeia produtiva do cimento. A manipulação, moagem, peneiramento, mistura e o transporte de grandes quantidades de resíduos perigosos; a emissão de material particulado – constituído do substrato e do resíduo em processamento – e de substâncias voláteis para o ambiente de trabalho e para a atmosfera; a geração de efluentes líquidos – constituídos das águas de lavagem de pisos e das águas contaminadas com resíduos; as embalagens de resíduos descartadas; e os riscos de exposição aos materiais perigosos, de acidentes devido ao derramamento de material, incêndios e explosões são os principais riscos somados aos já existentes nas indústrias cimentícias (MARINGOLO, 2001).

A empresa que presta os serviços de destruição térmica deve ser licenciada nos órgãos ambientais, se comprometer a minimizar os impactos ambientais gerados pela atividade através do controle das emissões atmosféricas para material particulado, metais tóxicos, cloretos, monóxido de carbono, dioxinas e furanos, emitir um certificado de destruição de resíduos e garantir a qualidade do produto cimento gerado (GLASSER, 1996).

Para utilizar o co-processamento o gerador do resíduo precisa obter o licenciamento nos órgãos ambientais competentes, avaliar os custos que em média atingem US\$200,00 por tonelada e verificar se o resíduo possui as características e os contaminantes dentro dos padrões estabelecidos pelas legislações aplicáveis e pela empresa que realizará a destruição térmica do resíduo (MARINGOLO, 2001). O gerador do resíduo deve também acompanhar o desempenho ambiental uma vez que ambos podem ser responsabilizados em casos de ocorrência de acidentes ambientais.

2.5.4. Extração Química

A extração química, método convencional de recuperação de metais representa uma das técnicas mais promissoras na remoção de chumbo acumulado em resíduos sólidos, devido aos altos percentuais de eficiência associado ao baixo custo de implantação (IOANNIDIS, 2006; MOUITSATSOU, et al., 2003).

A eficiência do processo de remoção do chumbo está relacionada ao seu estado de oxidação, a acessibilidade do extrator ao metal e as propriedades da matriz do resíduo (CIBA, J. et al. 2003, SANCHEZ et al., 2002; ANDREWS, 2000).

Estudos revelam a possibilidade de remoção de chumbo através do uso de soluções preparadas a partir dos reagentes ácido acético (BONNET *et al.*, 2003; FERRACIN *et al.*, 2002); ácido clorídrico (CIBA *et al.*, 2003; MOUITSATSOU *et al.*, 2003); ácido nítrico (IOANNIDIS, 2006; BONNET *et al.*, 2003; CIBA *et al.*, 2003; LEE, 2003; PAYNE, 1995); ácido sulfúrico (RAGHAVAN, 2000; FERRACIN *et al.*, 2002); EDTA (MOUITSATSOU *et al.*, 2003); hidróxido de sódio (ORHAN, 2005; FERRACIN *et al.*, 2002); peróxido de hidrogênio (Aydoğan *et al.*, 2007; BONNET *et al.*, 2003); cloreto de sódio (RAGHAVAN, 2000); ácido oxálico, ácido cítrico, glicerol, ácido ascórbico e tartarato de sódio e potássio (FERRACIN *et al.*, 2002) em diferentes concentrações.

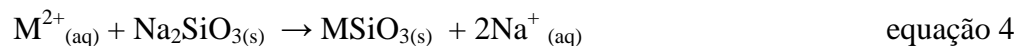
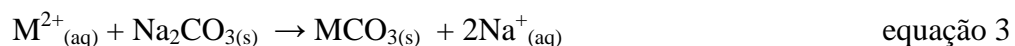
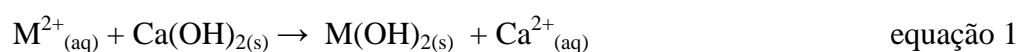
Variações no tempo de contato, temperatura e pH podem provocar alterações significativas do percentual de eficiência do processo de extração (AMER, 2003, SANCHEZ *et al.*, 2002; PAYNE, 1995; UCHIDA,1999). Estas variáveis devem ser estudadas sempre que aplicável de forma a contribuir para a viabilização técnica e econômica da rota de extração proposta (VAN DER SLOOT, 1998).

Outro fator importante que deve ser levado em consideração na implantação de uma rota de extração de metais é a gestão dos efluentes e do resíduo sólido resultantes do processo.

2.5.5. Precipitação Química

A precipitação química é um sistema de tratamento convencional utilizado para a remoção de metais tóxicos como arsênio, chumbo, cádmio e cobre presentes em efluentes industriais ou em extratos lixiviados gerados em tratamentos de resíduos (EPA, 1991).

Esta técnica consiste na adição de reagentes químicos (hidróxidos, sulfetos, silicatos, carbonatos) que associados à correção de pH promovem a formação de compostos que apresentam baixa solubilidade no efluente conforme ilustrado nas equações a seguir:



Estes compostos podem permanecer em suspensão ou depositar-se na forma de precipitado após determinado tempo de repouso (VOGUEL, 1981).

O precipitado formado pode ser removido do efluente através de uma etapa de filtração. Após esta etapa o precipitado formado deve ser armazenado para um posterior processo de caracterização e destinação final enquanto que o efluente deve ser analisado para quantificar os metais remanescentes. Nos casos em que a concentração de metais não supera os valores máximos permitidos pelas legislações aplicáveis, o efluente pode ser lançado nos corpos receptores ou em redes coletoras em caso negativo este efluente também deve ser submetido a um tratamento secundário (AFONSO *et al.*, 2006).

2.5.6. Aterro Industrial

A deposição de resíduos em aterro industrial consiste no confinamento de resíduos industriais perigosos, não-reativos e não inflamáveis, com baixo teor de solventes, óleos ou água, em valas (células) que permitam a sua degradação (GIARDINO, 1997).

A simples deposição de resíduos em aterro teve início em 1930 nos Estados Unidos e atualmente tem sido o destino preferencial utilizado pelo setor industrial que não consegue fechar seu ciclo produtivo e reduzir o descarte.

O aterro industrial deve ser construído em áreas com propriedades hidrogeológicas favoráveis (áreas de baixa permeabilidade) e contemplar um sistema de impermeabilização com a utilização de solos e argilas compactadas e geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) conforme ilustrado na Figura 2.3. (VISVANATHAN, 1996).

Estas condições de impermeabilização protegem o solo e os lençóis de água subterrâneas do contato com os resíduos e com o efluente gerado denominado chorume (SIMON, 2004).



Figura 2.3.: Esquema ilustrativo das camadas de impermeabilização empregadas em células de aterro industrial.

O chorume é o resultado da decomposição do resíduo devido à ação da microbiota nativa, tanto em aerobiose, que ocorre nas regiões mais superficiais das células de confinamento, quanto em anaerobiose, estabelecidas nas regiões mais profundas somado à água infiltrada.

As características físico-químicas e microbiológicas deste efluente estão relacionadas com a composição, origem, tempo de confinamento e a fase do processo de decomposição dos resíduos. Portanto este líquido pode conter concentrações variadas de compostos orgânicos polares, apolares, além de metais tóxicos (HAMER, 2003).

Em caso de deposição de resíduos que apresentam matéria orgânica em sua composição, além da formação de chorume podem ocorrer a formação e liberação de gases como metano e dióxido de carbono que são nocivos à camada de ozônio e contribuem para o aumento do efeito estufa (HAMER, 2003).

O aterro após receber grandes quantidades de resíduos pode ter a sua capacidade esgotada e ser encerrado. Neste caso a área é recoberta de camadas de solo e fica disponível para ocupações leves (praças, áreas de recreação) (RAI *et al.*, 2003). Estas áreas são monitoradas quanto à presença de contaminantes e classificadas como cenário de risco ambiental (BUTT, 2003).

Esta técnica de confinamento é contemplada pela legislação brasileira, gera confiabilidade, segurança, apresenta preços competitivos (em média 115 dólares por tonelada) além de permitir a deposição de uma grande diversidade de resíduos perigosos.

Para a utilização de aterro industrial o gerador deve ser submetido ao licenciamento pelos órgãos ambientais aplicáveis e o resíduo a ser disposto não pode apresentar propriedades corrosivas e reativas (ABNT NBR 10.004:2004). Neste caso o gerador passa a dividir a sua responsabilidade com a empresa administradora do aterro e mesmo após o seu encerramento, ambos podem ser responsabilizados em casos ocorrência de impactos ambientais.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DO RESÍDUO

3.1.1. Amostragem

O processo de amostragem do resíduo utilizado neste trabalho foi feito através da coleta semanal durante os meses de julho e agosto de 2006 em um laboratório de análises de Au por Pb-FA. Este processo consistiu na retirada de quantidades equivalentes dos resíduos de tambores selecionados de forma aleatória, utilizando um amostrador tipo Pá (ABNT-NBR 10.007, 2004).

Estas parcelas individuais amostradas foram pré-homogeneizadas e submetidas ao quarteramento através da técnica de pilhas cônicas. Esta técnica corresponde à divisão em quatro partes iguais da amostra, à tomada de duas partes opostas entre si para constituir uma nova amostra e ao descarte das duas partes restantes (LUZ, 2004).

3.1.2. Cominuição

Foi necessária a redução do tamanho das partículas (cominuição) da amostra primária (resíduo) para a realização dos ensaios de caracterização, classificação e estudos de rotas de tratamento (itens 3.2, 3.3 e 3.4). O processo de cominuição consiste nas operações de britagem e pulverização.

A britagem é uma operação de fragmentação grossa e/ou intermediária que tem por finalidade reduzir, por ação mecânica externa, o tamanho dos fragmentos da amostra. Neste caso foi utilizado um britador de mandíbula (Rhino – M400) de um eixo com razão de redução em torno de 5:1 indicado para amostras de elevada dureza e com grandes variações de tamanho (LUZ, 2004).

Para a operação de fragmentação fina foi realizada a pulverização, utilizando um pulverizador de painéis, que compreende um sistema de moagem, no qual uma panela presa, através de molas, a um eixo central, se movimenta de forma aleatória. A redução de tamanho ocorre devido ao cisalhamento, o impacto entre a amostra e duas superfícies sólidas (panela e um disco interno) e ao tempo de contato.

Após o processo de cominuição as amostras foram homogeneizadas e quarteadas através da utilização de um Quarteador Jones e transferidas para embalagens de polietileno que foram identificadas e lacradas.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

Para conhecer o resíduo obtido do processo de análise de Au por Pb-FA este foi submetido à caracterização química e mineralógica e ao ensaio granulométrico.

3.2.1. Caracterização Química

Para a caracterização química do resíduo obtido do processo de análise de Au por Pb-FA foram preparadas 02 pastilhas contendo amostra do resíduo (granulometria inferior a $75\mu\text{m}$). Uma pastilha foi preparada em matriz de tetraborato de lítio para a determinação de metais leves e a outra em matriz de pirossulfato de potássio para a determinação de metais pesados através da técnica de fluorescência de raios-x (FRX). As pastilhas foram lidas em um espectrômetro de raios-x (PHILIPS – PW1480), com tubo de ródio, variando o ângulo 2θ de acordo com o elemento a ser quantificado. (HETTIPATHIRANA, 2004; ENZWEILER, 1996; COUTURE, 1993).

Para a determinação de perda ao fogo (P.F.) foi realizado um ensaio gravimétrico em que o resíduo foi colocado em um cadinho de cerâmica e fundido a 1000°C utilizando mufla (Oga – 400), durante 1 hora (RAMSEY *et al*, 1995; COUTURE, 1993).

3.2.2. Caracterização Mineralógica

Para a caracterização mineralógica do resíduo obtido do processo de análise de Au por Pb-FA através da técnica de difração de raios-x foi preparada uma pastilha em matriz de ácido bórico. Foi utilizado para determinação da composição mineralógica um difratômetro (Perkin Elmer Spectrum GTX – FTIR) acoplado com tubo de Cu, utilizando radiação $\text{Cu } \alpha = 1.54051 \text{ \AA}$, em ângulos de 2θ variando de 4 a 60° (JUPE, 2001).

3.2.3. Ensaio Granuloquímico

Para a realização do ensaio granuloquímico a amostra do resíduo (granulometria inferior a $4000\mu\text{m}$) foi homogeneizada e dividida em três alíquotas de 100g. As alíquotas foram submetidas a uma montagem de peneiras com as seguintes aberturas: 9mesh ($2000\mu\text{m}$), 16mesh ($1000\mu\text{m}$), 28mesh ($600\mu\text{m}$), 48mesh ($300\mu\text{m}$) e 100mesh ($150\mu\text{m}$). Essa montagem de peneiras foi adaptada a um agitador Ro-Tap (MARCONI – 750) que permaneceu ligado durante 15 minutos para cada alíquota. Estes testes foram realizados em triplicata.

As alíquotas retidas em cada peneira foram pulverizadas em moinho de panelas e submetidas à quantificação de chumbo através do uso da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (GBC Scientific Equipment – 909 B) (EATON, 2005; RAMSEY, 1995; ELVING, 1981).

3.3. CLASSIFICAÇÃO AMBIENTAL DO RESÍDUO

3.3.1. Ensaio de Lixiviação

Para o ensaio de lixiviação foram pesados 50,000gramas da amostra do resíduo (granulometria $< 9,5\text{mm}$) em béquer utilizando a balança analítica (Mettler Toledo – AB 204). O resíduo foi transferido para um frasco de polietileno e foram adicionados 1000,0mL de solução de extração Nº1 formada por 5,7mL de ácido acético glacial e 64,3mL de solução de $\text{NaOH } 1,0\text{molL}^{-1}$ e 930mL de água ultrapura (condutividade $< 1,0\text{mS/cm}$) obtida de ultrapurificador (Millipore MilliQ).

O frasco foi fechado e agitado durante (18 ± 2) horas utilizando um agitador rotatório tipo Wagner (Marconi – MA160) a temperatura ambiente com rotação de 30rpm. Após este período a amostra foi filtrada utilizando membrana de porosidade de $0,45\mu\text{m}$ (ABNT NBR 10.005, 2004). Este processo foi repetido para uma alíquota de 50,00mL de água ultrapura (condutividade $< 1,0\text{mS/cm}$) obtida de ultrapurificador (Millipore MilliQ) identificada como Branco Analítico.

Os filtrados obtidos, denominado extrato lixiviado foram submetidos a análises físico-químicas para a quantificação dos parâmetros inorgânicos apresentados no anexo F da norma NBR 10.004 (2004).

Os parâmetros arsênio, mercúrio e selênio foram quantificados pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (AAS) utilizando um espectrômetro (Varian – AA 275) com lâmpada de catodo oco multielementar. Os parâmetros bário, cádmio, chumbo, cromo e prata foram quantificados pela técnica de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Varian – Vista-pro) e os fluoretos foram determinados através da análise potenciométrica (Thermo - Orion 710A+) (EATON, 2005; WELZ, 1999; ISO, 1996).

3.3.2. Ensaio de Solubilização

Para o ensaio de solubilização foram pesados 250,00gramas da amostra do resíduo em béquer utilizando a balança analítica (Mettler Toledo – AB 204). O resíduo foi transferido para um frasco de polietileno e foram adicionados 1000,0mL de água ultrapura (condutividade $< 1,0\text{mS/cm}$) obtida de ultrapurificador (Millipore MilliQ).

O frasco foi fechado e agitado durante 5 minutos utilizando um agitador rotatório tipo Wagner (Marconi – MA160) a temperatura ambiente com rotação de 30rpm. Em seguida o frasco foi deixado em repouso durante 07 dias. Após este período a amostra foi filtrada utilizando membrana de porosidade de $0,45\mu\text{m}$ (ABNT NBR 10.006, 2004).

O filtrado obtido, denominado extrato solubilizado foi submetido a análises físico-químicas para a quantificação dos parâmetros inorgânicos apresentados no anexo G da norma ABNT NBR 10.004 (2004). Este procedimento foi realizado em duplicada e para uma alíquota de água ultrapura (condutividade < 1,0mS/cm) obtida de ultrapurificador (Millipore MilliQ) (Branco Analítico).

Os parâmetros arsênio, mercúrio e selênio foram quantificados pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama ar-acetileno (AAS) utilizando um espectrômetro (Varian – AA 275) com lâmpada de catodo oco multielementar. Os parâmetros alumínio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, sódio, prata e zinco foram quantificados pela técnica de espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Varian – Vista-pro), os nitratos foram determinados através de análise colorimétrica utilizando espectrofotômetro (FEMTO-700Plus) e os cloretos foram determinados através do método titulométrico (EATON, 2005; WELZ, 1999; ISO, 1996).

3.4. ENSAIOS PARA ROTAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUO

3.4.1. Rota: Pavimentação de Estradas - Ensaio Geotécnicos

Os ensaios geotécnicos foram realizados para verificar se o resíduo atende as especificações exigidas pelo DNER-ES para que seja possível o seu reaproveitamento como agregado fino em substituição a areia utilizada na pavimentação de estradas (DNER-ES, 1997, DNER-ES, 1997a). Para estes ensaios, foram encaminhados 100kg de amostra do resíduo cadinho para o laboratório SOLOCAP – Tecnologia e Serviços de Engenharia Ltda, localizado em Belo Horizonte, para a realização dos ensaios geotécnicos apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1.: Lista dos ensaios geotécnicos exigidos pelo DNER-ES para avaliar o potencial de utilização do resíduo como agregado fino em substituição a areia utilizada na pavimentação de estradas.

ENSAIOS GEOTÉCNICOS	Metodologia
Avaliação do Potencial de Expansão – Método do Departamento de Transporte da Pensilvânia - EUA – Adaptado pelo DER-MG (Expansibilidade Acelerada)	PTM-130
Determinação da Expansibilidade	DNER-ME 029
Massa Específica Aparente, porosidade e absorção de água.	NBR-7418/82

3.4.2. Rota: Redução da Concentração de Pb no Resíduo por Extração Química

3.4.2.1. Métodos de Extração Química

Para a avaliação do método de extração química, caracterizado pelos diferentes reagentes utilizados no processo de extração utilizou-se como parâmetro a eficiência na extração do chumbo. Neste estudo foram testados os seguintes reagentes: ácido sulfúrico (175g/L); ácido acético (105g/L); ácido ascórbico (10g/L); ácido clorídrico (44g/L); ácido nítrico (90g/L); glicerol (92g/L) + ácido ascórbico (10g/L); glicerol (92g/L) + hidróxido de sódio (120g/L); tartarato de sódio e potássio (150g/L) + hidróxido de sódio (150g/L) e água ultrapura. (IOANNIDIS, 2006; ORHAN, 2005; BONNET *et al.*, 2003; CIBA *et al.*, 2003; LEE, 2003; MOUTSATSOU *et al.*, 2003; FERRACIN *et al.*, 2002; RAGHAVAN, 2000; PAYNE, 1995).

Para a realização do teste, uma amostra do resíduo (granulometria inferior a 4000 μ m) foi dividida em alíquotas de 80,00 gramas. As alíquotas foram transferidas para frascos de polietileno contendo 300,0mL de solução de extração preparada a partir de reagentes de alta pureza.

Os frascos foram fechados e agitados durante uma hora utilizando um agitador rotatório tipo Wagner (Marconi – 160) a temperatura ambiente com rotação de 30rpm. Após este período as amostras foram filtradas utilizando membrana de porosidade de 0,45 μ m e

lavadas com 200mL de água ultrapura (condutividade < 1,0mS/cm) obtida de ultrapurificador (Millipore MilliQ). Estes testes foram realizados em triplicata.

3.4.2.2 Avaliação do Efeito da Concentração

Para avaliar o efeito da concentração na eficiência na extração do chumbo foram testadas soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico nas seguintes concentrações 0, 1, 5, 10, 20 e 40% v/v (IOANNIDIS, 2006; CIBA *et al.*, 2003; LEE, 2003; MOUTSATSOU *et al.*, 2003; BONNET *et al.*, 2003; PAYNE, 1995).

Para a realização do teste, uma amostra do resíduo (granulometria inferior a 4000 μ m) foi dividida em alíquotas de 50,00 gramas. As alíquotas foram transferidas para frascos de polietileno contendo 200,0mL de solução de extração preparada a partir de reagentes de alta pureza.

Os frascos foram fechados e agitados durante uma hora utilizando um agitador rotatório tipo Wagner (Marconi – 160) a temperatura ambiente com rotação de 30rpm. Após este período as amostras foram filtradas utilizando membrana de porosidade de 0,45 μ m e lavadas com 200mL de água ultrapura (condutividade < 1,0mS/cm) obtida de ultrapurificador (Millipore MilliQ). Estes testes foram realizados em triplicata.

3.4.2.3. Avaliação do Efeito do Tempo de Agitação

Para avaliar o efeito do tempo na eficiência de extração do chumbo foram testados para as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico (5 e 10% v/v) e os tempos de agitação de (2 \pm 0,3) horas e (18 \pm 1) horas para comparação com os resultados dos ensaios realizados com agitação de 1 hora.

Para a realização do teste, uma amostra do resíduo cadinho (granulometria inferior a 4000 μ m) foi dividida em alíquotas de 50,00 gramas. As alíquotas foram transferidas para frascos de polietileno contendo 200,0mL de solução de extração preparada a partir de reagentes de alta pureza.

Os frascos foram fechados e agitados utilizando um agitador rotatório tipo Wagner (Marconi – 160) a temperatura ambiente com rotação de 30rpm. Após o período de agitação as amostras foram filtradas utilizando membrana de porosidade de 0,45µm e lavadas com 200mL de água ultrapura (condutividade <1,0mS/cm) obtida de ultrapurificador (Millipore MilliQ). Estes testes foram realizados em triplicata e repetidos, utilizando água ultrapura como solução extratora.

3.4.3. Caracterização do Resíduo Secundário e Efluente (primário) Obtidos da Rota de Redução da Concentração de Pb

O resíduo secundário, obtido após a extração química foi submetido ao ensaio de lixiviação e solubilização, conforme descritos nos itens 3.3.1 e 3.3.2.

Os efluentes (primários) obtidos na extração química realizada com as soluções de ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v), para o tempo de agitação de 1hora foram caracterizados conforme os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela CONAMA 357 (2005) (EATON, 2005).

3.4.4. Tratamento do Efluente (primário) Obtido da Rota de Redução da Concentração de Pb

Para o tratamento dos efluentes primários (extrato ácido) gerados na etapa de extração de chumbo do resíduo com solução de ácido nítrico (5%v/v) e ácido clorídrico (5%v/v), foi utilizada a técnica de precipitação química.

Foram pipetados 50,00mL do extrato ácido obtido do processo de extração e transferidos para um béquer de 500mL. Em seguida foi adicionada solução de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (FisherScientific). O pH da mistura foi neutralizado (Qualxtron – 8010) sob agitação (HOTLAB II – 025) utilizando solução de 0,1mol/L de NaOH (FMAIA). Após a neutralização a mistura permaneceu em repouso durante (60±10) segundos.

Este procedimento foi realizado em triplicata alterando a concentração de SiO_3 adicionado. Nesta etapa foram testados a adição de 8,00; 50,00 e 150,0mL de solução de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que correspondem respectivamente a concentração de 8mg/L, 52mg/L e 160mg/L de SiO_3 .

O Pb remanescente na solução submetida à precipitação foi quantificado através da técnica (ICP-OES) (ELVING, 1981; EATON, 2005, WELZ, 1999) para avaliar a eficiência de remoção deste contaminante através da precipitação química.

Este tratamento gerou um Efluente Secundário e um resíduo, denominados efluente PQ e resíduo PQ (PQ: Precipitação Química).

3.4.4.1. Caracterização do Efluente Secundário Obtido a partir da Precipitação Química

Os efluentes secundários (efluente PQ) obtidos da precipitação química realizado com as soluções de ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v), para o tempo de agitação de 1hora após a precipitação química com solução de SiO_3 (8mg/L) foram caracterizados conforme os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela CONAMA 357 (2005) (EATON, 2005).

3.4.4.2. Caracterização do Resíduo Obtido a partir da Precipitação Química

Os sólidos resultantes (resíduo PQ) do processo de precipitação química dos efluentes obtidos a partir de ácido nítrico (5%v/v) e ácido clorídrico (5%v/v) para o tempo de agitação de 1hora foram caracterizados através do uso da técnica AA (GBC Scientific Equipment – 909 B) para a quantificação de chumbo (EATON, 2005; RAMSEY, 1995; ELVING, 1981) e foram submetidos aos testes para classificação ambiental conforme item 3.3.1.

A Figura 3.1 apresenta um fluxograma que apresenta as etapas desenvolvidas neste trabalho.

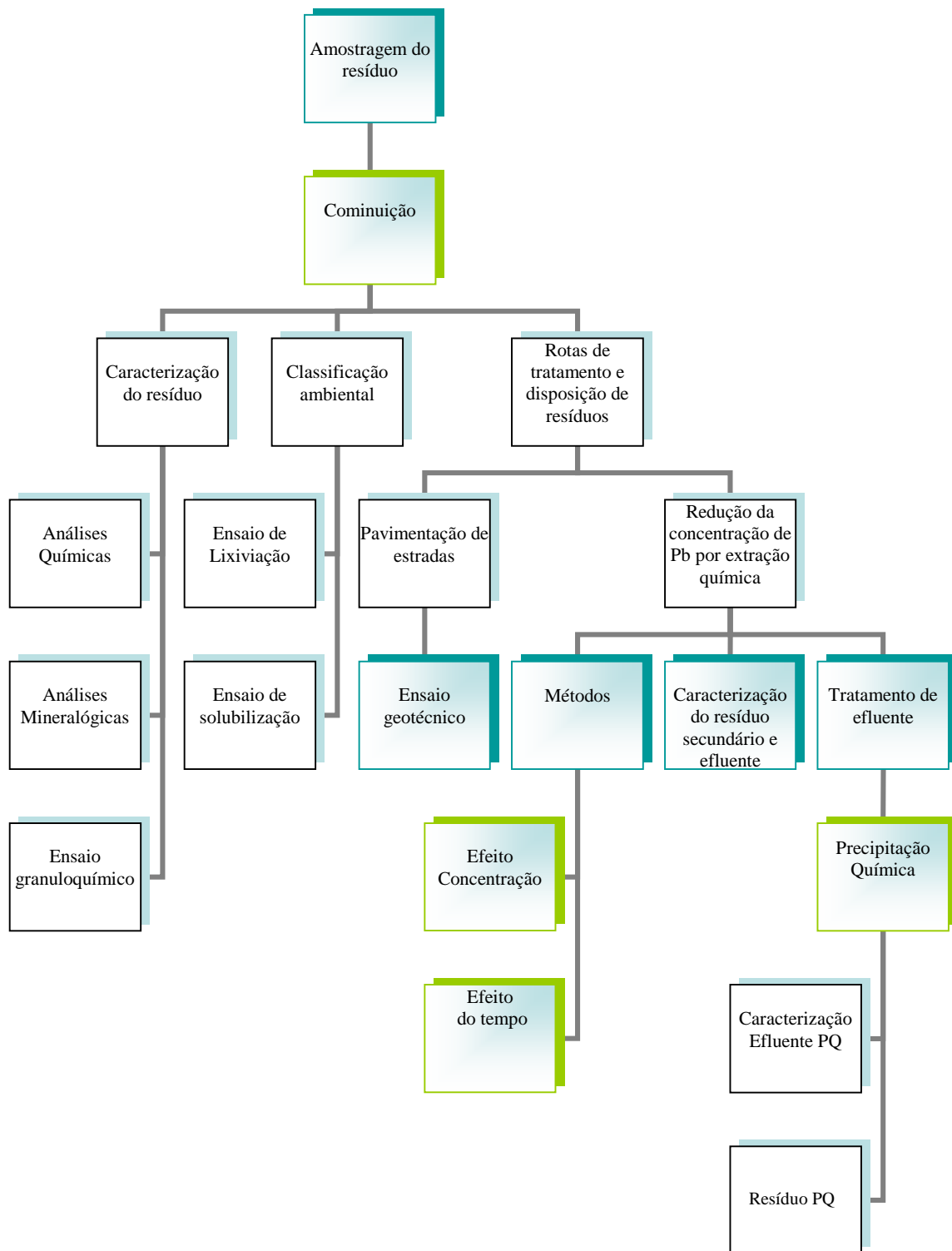


Figura 3.1: Fluxograma dos métodos utilizados nos trabalhos desenvolvidos

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

O resíduo apresentou principalmente de óxidos de alumínio e silício e 0,09% m/m de PbO, conforme evidenciado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1.: Composição química determinada para a amostra do resíduo através da técnica de fluorescência de raios-x:

Óxidos	Resíduo (%m/m)	Limite de Detecção (%m/m)
Al ₂ O ₃	42,9	0,1
SiO ₂	50,3	0,1
MgO	0,13	0,01
Fe ₂ O ₃	2,0	0,1
K ₂ O	0,86	0,01
Na ₂ O	1,3	0,1
CaO	0,09	0,01
PbO	0,09	0,01
TiO ₂	2,1	0,01
P. F. (Perda por calcinação)	0,15	0,01
Soma	99,92	-

O difratograma do resíduo, Fig. 4.1., apresenta os picos característicos das fases cristalinas referentes ao quartzo (SiO₂) e ao óxido de alumínio (Al₂O₃) (33-1161; 26-31) (JCPDS, 1997). Este difratograma evidenciou somente as fases cristalinas dos constituintes que apresentaram concentração acima de 5% m/m na amostra analisada.

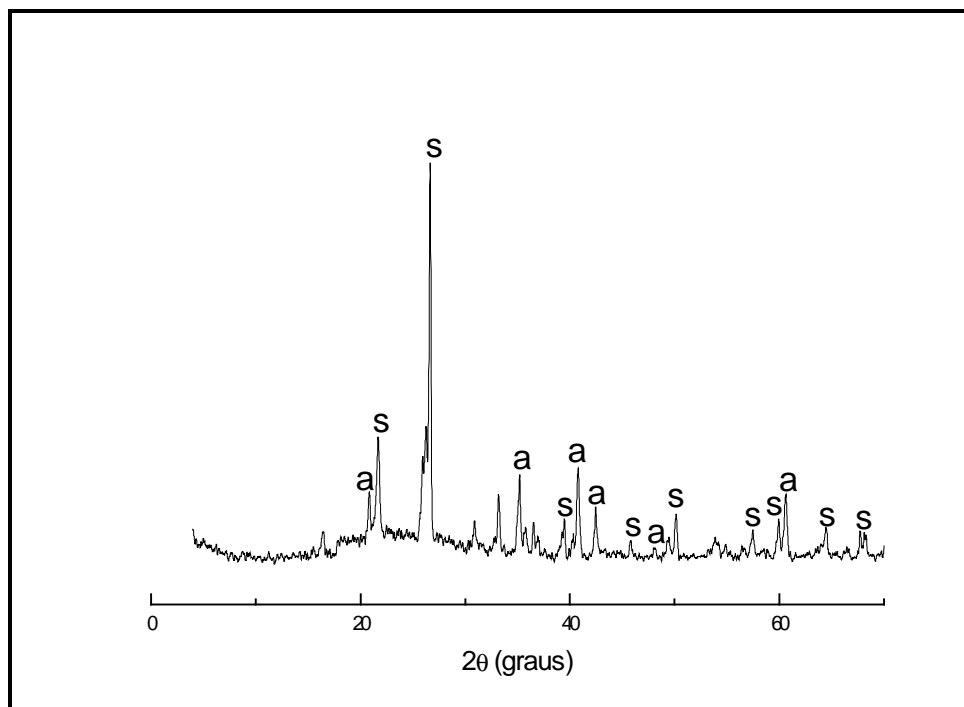


Figura 4.1: Difratoograma de raios-X do resíduo com os seguintes picos identificados: s – quartzo (SiO_2) e a – óxido de alumínio (Al_2O_3).

O ensaio granuloquímico evidenciou a presença de chumbo em todas as frações avaliadas conforme apresentado na Figura 4.2. No entanto as frações de granulometria inferior a $150\mu\text{m}$ apresentaram teores médios de chumbo acima de $0,12\% \text{m/m}$, valores muito elevados quando comparados com os teores determinados para as outras frações e para a amostra global (Tabela 4.2).

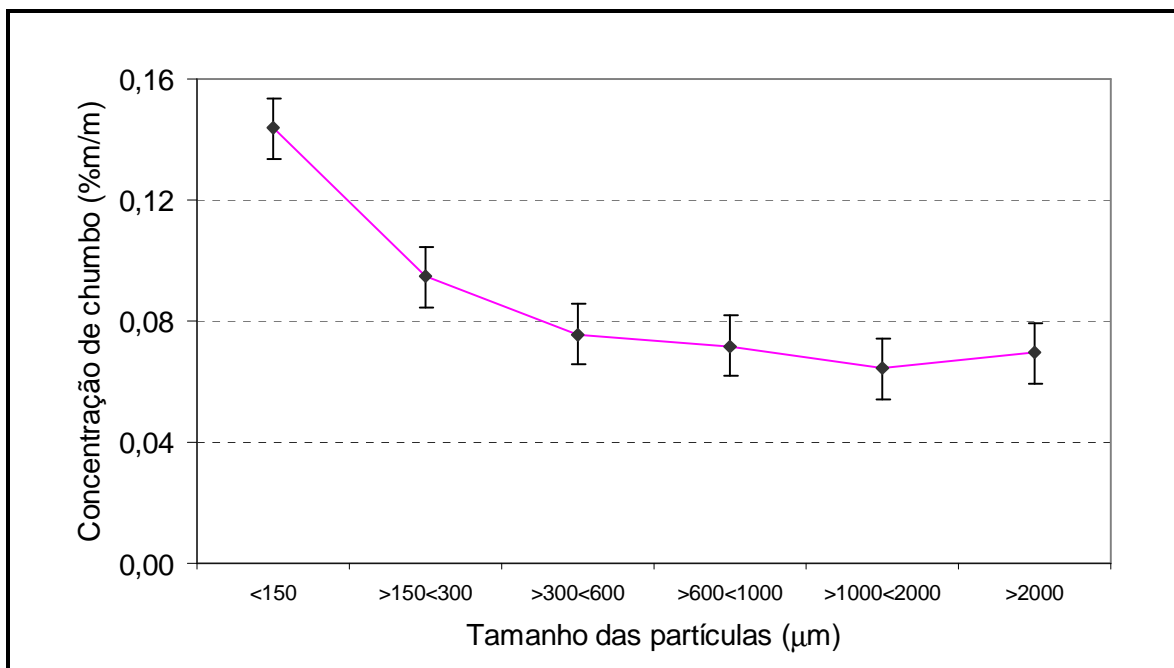


Figura 4.2.: Representação gráfica da disposição do contaminante chumbo (%m/m) entre as frações granulométricas analisadas para o resíduo.

Tabela 4.2.: Disposição do contaminante Pb entre as frações granulométricas analisadas para o resíduo.

Tamanho das partículas (µm)	Massa retida				Quantidade de Pb				Quantidade de Pb			
	Teste 1 (g)	Teste 2 (g)	Teste 3 (g)	CV (%)	Teste 1 (%m/m)	Teste 2 (%m/m)	Teste 3 (%m/m)	CV (%)	Teste 1 (g)	Teste 2 (g)	Teste 3 (g)	CV (%)
<150	9,9	8,5	10,4	10,72	0,144	0,143	0,144	0,40	0,0143	0,0121	0,0150	11,09
>150<300	7,92	7,30	8,22	6,02	0,095	0,094	0,095	0,61	0,0075	0,0069	0,0078	6,58
>300<600	16,43	16,04	16,95	2,77	0,074	0,078	0,075	2,75	0,0122	0,0125	0,0127	2,26
>600<1000	10,87	10,28	10,43	2,90	0,070	0,071	0,074	2,90	0,0076	0,0073	0,0077	2,89
>1000<2000	18,62	18,35	17,25	4,00	0,064	0,065	0,064	0,90	0,0119	0,0119	0,0110	4,37
>2000	36,39	39,48	36,41	4,75	0,070	0,069	0,070	0,83	0,026	0,027	0,026	3,90
Total	100,17	99,90	99,70	-	-	-	-	-	0,0790	0,0779	0,0798	-
Amostra global	100	100	100	-	0,079	0,078	0,080	-	0,0790	0,0780	0,0800	-

4.2. CLASSIFICAÇÃO AMBIENTAL DO RESÍDUO

A Tabela 4.3 apresenta os resultados relativos à quantificação dos parâmetros inorgânicos presentes nos extratos lixiviados do resíduo e do Branco Analítico.

Tabela 4.3.: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nas amostras dos extratos lixiviados obtidos para o resíduo e para o Branco Analítico e os limites máximos estabelecidos pelo anexo F da norma ABNT NBR 10.004, (2004).

Parâmetros analisados	Resultados na amostra do extrato lixiviado – concentração (mg/L)		Limites máximos estabelecidos pela norma ABNT NBR 10004:2004, anexo F. (mg/L)
	Resíduo	Branco Analítico	
Arsênio	<0,01	<0,01	1,0
Bário	0,035	<0,005	70,0
Cádmio	<0,001	<0,001	0,5
Chumbo	26,6	<0,01	1,0
Cromo Total	<0,01	<0,01	5,0
Fluoretos	<0,10	<0,10	150,0
Mercúrio	<0,0002	<0,0002	0,1
Prata	<0,01	<0,01	5,0
Selênio	<0,01	<0,01	1,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.3. o resíduo foi classificado como Perigoso – Classe I, por apresentar concentração de chumbo acima do limite máximo estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004 (2004) no extrato lixiviado.

Este ensaio de periculosidade simula o comportamento deste resíduo caso fosse disposto de forma inadequada ao meio ambiente e submetido à chuva ácida. Desta forma o resíduo pode disponibilizar para o meio ambiente, elevado teores de Pb capazes de comprometer o balanço ecológico dos recursos hídricos e de aumentar a oferta de metais disponíveis para a bioacumulação nos organismos vivos.

Outras características que podem conferir periculosidade ao resíduo como corrosividade, inflamabilidade, reatividade (ser explosivo ou liberar gás tóxico) e patogenicidade não foram estudadas devido à origem conhecida do resíduo e a sua forma de apresentação.

O extrato solubilizado do resíduo foi submetido a análises físico-química para a quantificação dos parâmetros inorgânicos conforme apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4.: Resultados provenientes das análises químicas realizadas nos extratos solubilizados obtidos para o resíduo e para o Branco Analítico e os limites máximos estabelecidos pelo anexo G da norma ABNT NBR 10.004, (2004).

Parâmetros analisados	Resultados na amostra do extrato solubilizado –			Limites máximos estabelecidos pela norma ABNT NBR 10.004:2004, anexo G. (mg/L)
	Concentração (mg/L)			
	Resíduo	Resíduo (duplicata)	Branco Analítico	
Alumínio	4,70	4,87	<0,05	0,2
Arsênio	0,24	0,22	<0,01	0,01
Bário	<0,005	<0,005	<0,005	0,7
Cádmio	<0,001	<0,001	<0,001	0,005
Chumbo	0,60	0,58	<0,01	0,01
Cianeto	<0,01	<0,01	<0,005	0,07
Cloreto	<2,0	<2,0	<2,0	250,0
Cobre	<0,01	<0,01	<0,01	2,0
Cromo Total	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Fenóis Totais	<0,001	<0,001	<0,001	0,01
Ferro	<0,05	<0,05	<0,05	0,3
Fluoreto	0,11	0,11	<0,10	1,5
Manganês	<0,02	<0,02	<0,02	0,1
Mercúrio	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,001
Nitrato	0,13	0,17	<0,05	10,0
Prata	<0,01	<0,01	<0,01	0,05
Selênio	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Sódio	47,1	48,3	1,55	200,0
Sulfato	2,8	2,8	<1,00	250,0
Surfactantes	<0,10	<0,10	<0,10	0,5
Zinco	<0,01	<0,01	<0,01	5,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.4 o resíduo apresentou teores de alumínio, arsênio e chumbo acima dos limites máximos permitidos. Isto evidencia que o resíduo apresenta características de resíduos Não Inertes.

4.3. ROTAS DE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS

4.3.1. Rota: Pavimentação de Estradas - Ensaio Geotécnicos

Os resultados provenientes dos ensaios geotécnicos estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5.: Resultados dos ensaios geotécnicos realizados pelo laboratório SOLOCAP – Tecnologia e Serviços de Engenharia Ltda em amostra do resíduo.

Ensaio Geotécnicos Relatório - Nº 134-06	Unidade	Resultados	Especificações estabelecidas pelo DNER
Potencial de Expansão	%	0,0	< 3,0
Umidade Ótima	%	9,0	-
Expansibilidade	%	1,67	< 10*
Massa Específica Aparente	g/cm ³	2,254	2,000 a 3,500
Máxima	g/cm ³	2,293	< 3,500
Mínima	g/cm ³	2,226	> 3,000
Porosidade aparente	%	10,87	-
Máxima	%	13,18	-
Mínima	%	9,09	-
Absorção de água	%	7,98	1,0 a 3,0%
Máxima	%	69,71	< 3,0
mínima	%	6,57	> 1

De acordo com os resultados dos ensaios geotécnicos apresentados na Tabela 4.5 o resíduo possui baixa massa específica aparente e elevada capacidade de absorção de água.

Estas propriedades não atendem as especificações definidas pelo DNER. Se este resíduo fosse utilizado em substituição a areia poderia ocasionar trincas e comprometer a durabilidade das camadas superiores da via pavimentada. Portanto o resíduo in natura não possui as especificações exigidas para o seu reaproveitamento como agregado fino em substituição a areia utilizada na pavimentação de estradas.

4.3.2. Rota: Redução da Concentração de Chumbo no Resíduo por Extração Química

4.3.2.1. Métodos de Extração Química

Os resultados provenientes do teste realizado para a seleção do reagente que apresenta maior percentual de eficiência na extração do chumbo estão apresentados na Figura 4.3.

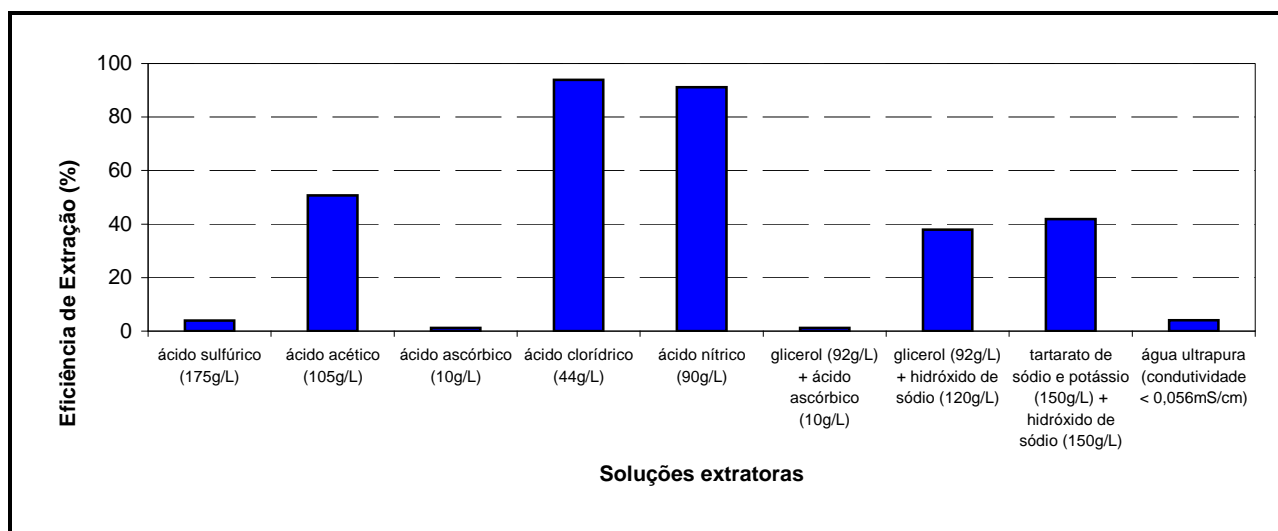


Figura 4.3.: Representação gráfica da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções testadas.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.3 o processo de lixiviação utilizando as soluções de ácido sulfúrico (175g/L), ácido ascórbico (10g/L) e glicerol (92g/L) + ácido ascórbico (10g/L) apresentaram baixo potencial de extração do chumbo (inferior a 5%). Este comportamento foi observado também para a água ultrapura.

Os processos de extração utilizando as soluções de extração compostas por ácido acético (105g/L), glicerol (92g/L) + hidróxido de sódio (120g/L) e tartarato de sódio e potássio (150g/L) + hidróxido de sódio (150g/L) apresentaram médio potencial de extração do chumbo (próximo de 45%).

A utilização das soluções de ácido clorídrico (44g/L) e ácido nítrico (90g/L) mostraram eficiência superior a 88% indicando que estes lixivantes são mais apropriados para a extração do chumbo presente no resíduo cadinho, quando comparados com as soluções testadas, conforme apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultados do processo de extração do chumbo obtidos para as soluções testadas.

Identificação dos frascos	Soluções Extratoras	Eficiência de extração (%)	Eficiência Média (%)
1		3,75	
2	ácido sulfúrico (175g/L)	4,08	3,93
3		3,96	
4		49,94	
5	ácido acético (105g/L)	52,25	50,67
6		49,81	
7		1,18	
8	ácido ascórbico (10g/L)	1,4	1,23
9		1,11	
10		93,7	
11	ácido clorídrico (44g/L)	93,11	93,86
12		94,76	
13		88,02	
14	ácido nítrico (90g/L)	90,75	91,10
15		94,53	
16		1,27	
17	glicerol (92g/L) + ácido ascórbico (10g/L)	1,56	1,35
18		1,22	
19		37,05	
20	glicerol (92g/L) + hidróxido de sódio (120g/L)	39,95	38,19
21		37,58	
22		40,72	
23	tartarato de sódio e potássio (150g/L) + hidróxido de sódio (150g/L)	41,44	41,80
24		43,23	
25		4,09	
26	água ultrapura	4,12	4,11
27		4,11	

4.3.2.2. Avaliação do Efeito da Concentração

De acordo com uma avaliação dos resultados apresentados na Tabela 4.6 foram selecionadas as soluções de extração que apresentaram eficiência média superior a 80% para a realização do estudo do efeito da concentração.

Portanto foi testada a eficiência de extração das soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico em diferentes concentrações durante o período de agitação de 1 hora (Figura 4.4.)

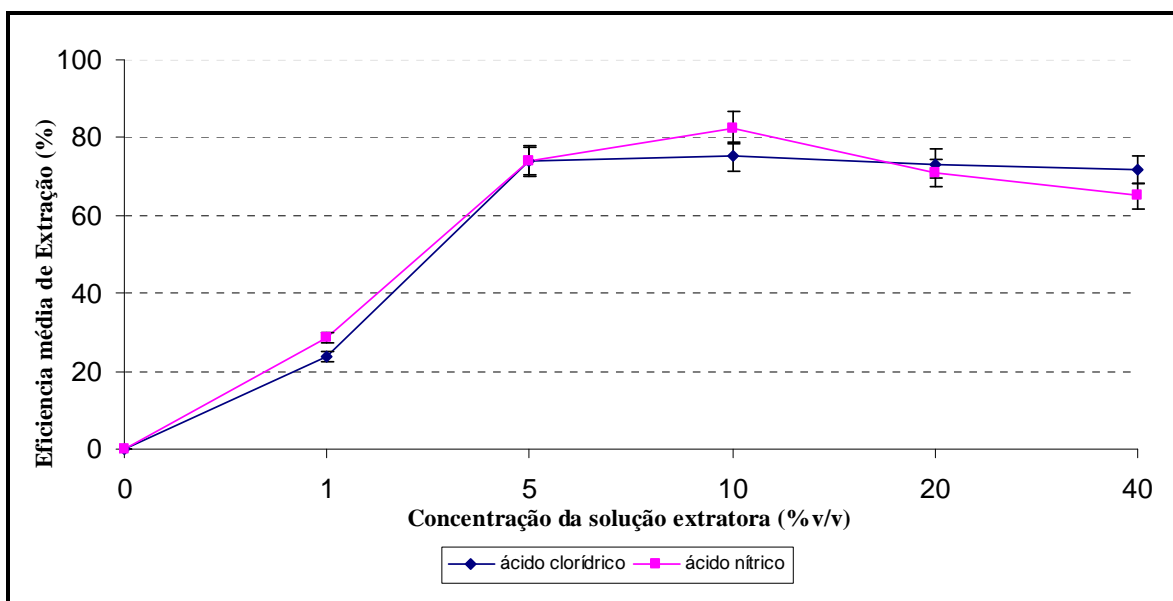


Figura 4.4.: Representação gráfica da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico em diferentes concentrações.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.4 a eficiência de extração obtida através do uso da solução de ácido clorídrico (5% v/v) foi muito superior aos resultados encontrados para o uso da solução de ácido clorídrico (1% v/v). A eficiência de extração através do uso da solução de ácido clorídrico para os valores de concentração de 5, 10, 20 e 40% v/v apresentou valores constantes e superiores a 70%.

O uso da solução de ácido nítrico (10% v/v) apresentou eficiência de extração superior a 80%. Este valor supera a eficiência de todos os resultados encontrados com o uso das soluções testadas de ácido nítrico de concentração de 1, 5, 20 e 40% v/v. Foi verificado que

os testes realizados com as soluções de ácido nítrico 20 e 40% v/v apresentaram eficiência de extração inferior aos resultados alcançados com o uso da solução de extração de ácido nítrico (5% v/v).

Portanto, as soluções que apresentaram maior eficiência de extração são ácido clorídrico (5 e 10% v/v) e ácido nítrico (5 e 10% v/v) conforme evidenciado na Tabela 4.7.

Tabela 4.7.: Resultados do processo de extração do chumbo obtidos para as soluções de extração de ácido clorídrico e nítrico em diferentes concentrações.

Concentração das Soluções de Extração	Eficiência de extração (%)	Eficiência Média (%)
ácido clorídrico (0%v/v)	0,07	0,07
	0,07	
	0,07	
ácido clorídrico (1%v/v)	24,33	23,88
	23,51	
	23,80	
ácido clorídrico (5%v/v)	73,95	73,95
	73,95	
	73,80	
ácido clorídrico (10%v/v)	75,83	75,19
	74,91	
	74,83	
ácido clorídrico (20%v/v)	74,46	73,29
	73,06	
	72,33	
ácido clorídrico (40%v/v)	71,60	71,83
	71,46	
	72,45	
ácido nítrico (0%v/v)	0,17	0,17
	0,17	
	0,17	
ácido nítrico (1%v/v)	28,88	28,69
	29,17	
	28,03	
ácido nítrico (5%v/v)	74,09	74,06
	73,93	
	74,17	
ácido nítrico (10%v/v)	82,57	82,55
	79,73	
	85,36	
ácido nítrico (20%v/v)	72,21	70,94
	69,15	
	71,46	
ácido nítrico (40%v/v)	63,54	65,03
	64,55	
	67,01	

4.3.2.3. Avaliação do Efeito do Tempo de Agitação

As soluções de extração que apresentaram maior eficiência em função da concentração foram avaliados em função do tempo de agitação no processo de extração. Neste caso foi testada a eficiência destas soluções alterando o tempo de contato que passou de 1 hora para 2 e 18 horas, conforme apresentado na Figura 4.5 e Tabela 4.8.

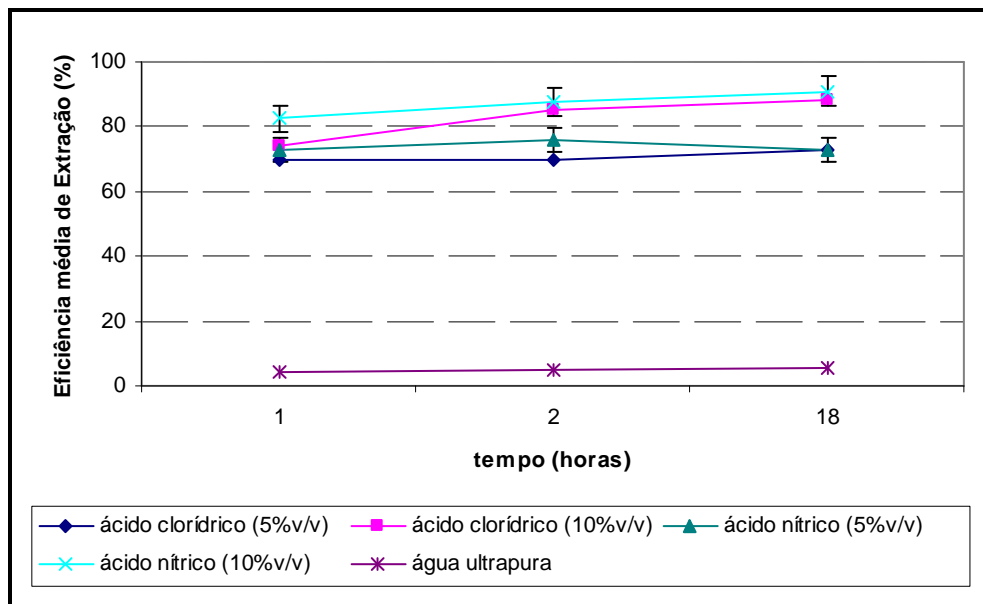


Figura 4.5.: Representação gráfica da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico nas concentrações de 5 e 10%v/v variando o tempo de contato.

Tabela 4.8.: Resultados da eficiência média de extração do chumbo (%) obtida para as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico nas concentrações de 5 e 10%v/v variando o tempo de contato.

Concentração das soluções de Extração	Tempo de Contato (h)					
	1		2		18	
	Resultados	Valor Médio	Resultados	Valor Médio	Resultados	Valor Médio
ácido clorídrico (5%v/v)	73,95	73,90	69,33	69,73	73,17	72,74
	73,95		69,75		72,57	
	73,8		70,12		72,48	
ácido clorídrico (10%v/v)	75,83	75,19	86,04	85,07	86,78	88,44
	74,91		84,18		88,77	
	74,83		84,98		89,78	
ácido nítrico (5%v/v)	74,09	74,06	76,77	75,73	72,15	72,66
	73,93		74,97		72,84	
	74,17		75,46		72,99	
ácido nítrico (10%v/v)	82,57	82,55	88,41	87,66	91,45	90,94
	79,73		87,53		91,15	
	85,36		87,06		90,22	
água ultrapura	4,09	4,11	4,80	4,79	5,15	5,53
	4,12		4,78		5,87	
	4,11		4,79		5,58	

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.5 e Tabela 4.8 a eficiência de extração obtida através do uso das soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico eleva-se com o aumento do tempo de contato.

Portanto podemos concluir que houve maior eficiência nas extrações submetidas a tempos mais longos (18 horas), embora as eficiências de extração obtidas para tempos menores (1 a 2 horas) apresentem resultados de eficiência muito próximos dos resultados encontrados para o tempo longo (18horas).

4.3.3. Caracterização do Resíduo Secundário e Efluente (primário) Obtidos da Rota de Redução da Concentração de Chumbo

4.3.3.1. Resíduo Secundário

Os resultados da caracterização do resíduo secundário proveniente dos processos de extração realizado com as soluções de ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v) são apresentados a seguir.

Tabela 4.9.: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nos extratos lixiviados obtidos para o resíduo secundário após o tratamento com as soluções de extração ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v) e os limites máximos estabelecidos pelo anexo F da norma ABNT NBR 10.004 (2004).

Parâmetros analisados	Resultados do extrato lixiviado do Resíduo Secundário concentração (mg/L)		Limites máximos estabelecidos pela norma ABNT NBR 10004:2004, anexo F. (mg/L)
	Resíduo Secundário Extração com HCl (5% v/v)	Resíduo Secundário Extração com HNO ₃ (5% v/v)	
Arsênio	<0,01	<0,01	1,0
Bário	<0,005	<0,005	70,0
Cádmio	<0,001	<0,001	0,5
Chumbo	<0,01	<0,01	1,0
Cromo Total	<0,01	<0,01	5,0
Fluoreto	<0,10	<0,10	150,0
Mercúrio	<0,0002	<0,0002	0,1
Prata	<0,01	<0,01	5,0
Selênio	<0,01	<0,01	1,0

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.9 o resíduo secundário após extração química foi classificado como Não Perigoso – Classe II, por não apresentar nenhum resultado para os parâmetros avaliados acima do limite máximo estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004 (2004) no extrato lixiviado.

O resíduo secundário após extração química foi classificado como Não Perigoso – Não Inerte – Classe II-A, por apresentar somente concentração de alumínio acima do limite máximo estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004 (2004) no extrato solubilizado nos parâmetros avaliados (Tabela 4.10).

Tabela 4.10: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nos extratos solubilizados obtidos nas amostras dos resíduo secundário após o tratamento com as soluções de extração ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v) e os limites máximos estabelecidos pelo anexo G da norma ABNT NBR 10.004 (2004).

Parâmetros analisados	Resultados do extrato solubilizado do resíduo secundário		Limites máximos estabelecidos pela norma ABNT NBR 10.004:2004, anexo G.
	Resíduo secundário após extração com HNO ₃ (5% v/v)	Resíduo secundário após extração com HCl (5% v/v)	
Concentração (mg/L)			
Alumínio	0,71	0,74	0,2
Arsênio	<0,01	<0,01	0,01
Bário	<0,005	<0,005	0,7
Cádmio	<0,001	<0,001	0,005
Chumbo	<0,01	<0,01	0,01
Cloreto	<2,0	1,24	250,0
Cobre	<0,01	<0,01	2,0
Cromo total	<0,01	<0,01	0,05
Ferro	0,25	0,26	0,3
Manganês	0,04	0,05	0,1
Mercurio	<0,0002	<0,0002	0,001
Nitrato (N)	1,46	<0,10	10,0
Prata	<0,01	<0,01	0,05
Selênio	<0,01	<0,01	0,01
Sódio	101,2	41,1	200,0
Zinco	0,18	0,22	5

4.3.3.2. Efluente Primário

Os efluentes primários da extração química obtidos com as soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico (5% v/v), para o tempo de agitação de 1 hora foram caracterizados conforme os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela CONAMA 357 (2005) (EATON, 2005). Os resultados estão apresentados na Figura 4.6.

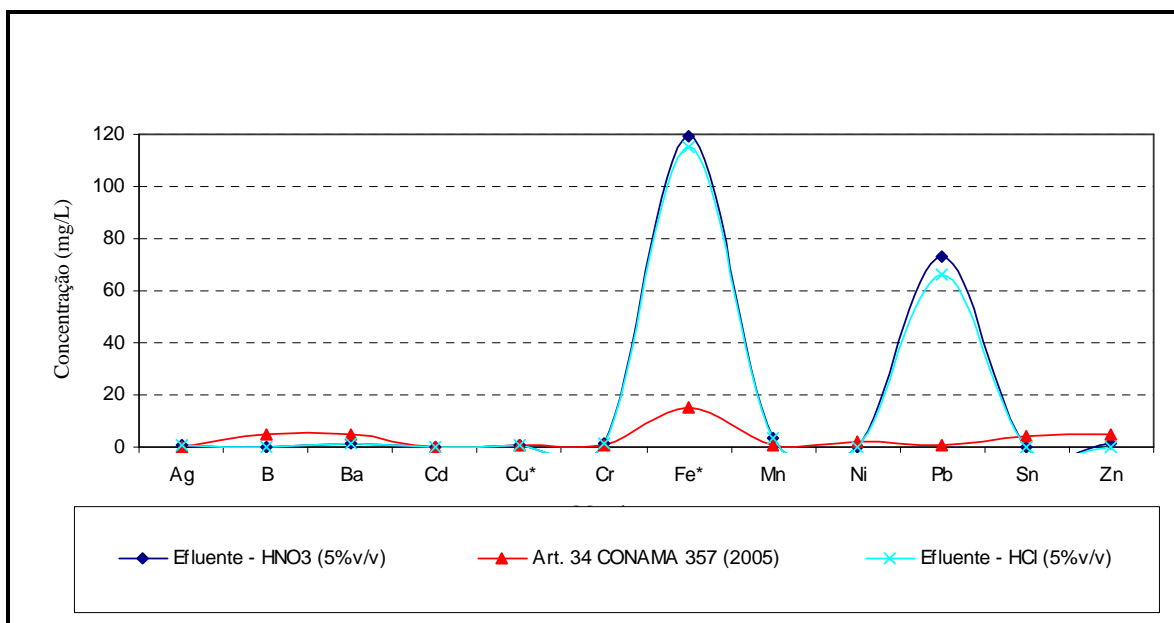


Figura 4.6: Caracterização dos efluentes primários gerados na extração química com ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v).

Os efluentes primários gerados na extração química apresentam teores de Prata, Cromo, Manganês, Ferro, Chumbo e pH acima dos limites máximos estabelecidos pela norma Resolução CONAMA 357 (2005) (Tabela 4.11).

Tabela 4.11: Caracterização dos efluentes primários gerados na extração química com ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v) e os limites máximos estabelecidos pela norma Resolução CONAMA 357 (2005).

Parâmetros	Efluente Primário		Art. 34 CONAMA 357 (2005)
	Efluente - HNO ₃ (5%v/v)	Efluente - HCl (5%v/v)	
pH	0,1	0,1	Faixa permitida 5 a 9
	Metais Totais (mg/L)		Valor Máximo Permitido Metais (mg/L)
Ag	0,79	0,78	0,1
B	<0,01	<0,01	5
Ba	1,72	1,71	5
Cd	<0,01	<0,01	0,2
Cu	0,61	0,48	1*
Cr	1,4	1,32	0,5
Fe	119	115	15*
Mn	3,78	3,41	1
Ni	0,22	0,19	2
Pb	73,3	66,3	0,5
Sn	<0,1	0,24	4
Zn	1,22	0,31	5

* Limites estabelecidos para metais dissolvidos

Desta forma os efluentes gerados na extração química seja ela realizada com ácido nítrico ou ácido clorídrico necessitam de tratamento para serem lançados em rede coletora de efluentes industriais ou em corpos receptores como medida para prevenção da poluição.

4.3.4. Tratamento do Efluente (primário) Obtido da Rota de Redução da Concentração de Chumbo

Os efluentes primários gerados na etapa de extração de chumbo do resíduo com solução de ácido nítrico (5% v/v) e ácido clorídrico (5% v/v) foram submetidos a precipitação química, gerando os efluentes secundários (efluentes PQ) e foram caracterizados conforme os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela CONAMA 357 (2005) (EATON, 2005). Os resultados demonstraram eficiência de remoção de Pb superior a 99% conforme apresentado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Concentração média de chumbo determinado para os efluentes secundários (Efluente PQ) gerados na extração química com ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v) após a precipitação química.

Condição Inicial - Antes da etapa de precipitação química	Concentração média (mg/L)			
	Efluente - HNO ₃ (5%v/v)	Efluente - HCl (5%v/v)		
Pb	73,3	66,28		
Após a etapa de precipitação química				
Concentração da solução de SiO ₃ (mg/L)	Efluente PQ - Concentração (mg Pb/L)		Eficiência (%)	
	Efluente PQ-HNO ₃ (5%v/v)	Efluente PQ- HCl (5%v/v)	Efluente PQ- HNO ₃ (5%v/v)	Efluente PQ- HCl (5%v/v)
8	<0,01	<0,01	99,93	99,93
8	<0,01	<0,01	99,93	99,93
8	<0,01	<0,01	99,93	99,93
52	<0,01	<0,01	99,93	99,93
52	<0,01	<0,01	99,93	99,93
52	<0,01	<0,01	99,93	99,93
160	<0,01	<0,01	99,93	99,93
160	<0,01	<0,01	99,93	99,93
160	<0,01	<0,01	99,93	99,93

Não foi observada alteração na eficiência do processo com o uso das soluções de SiO₃ nas concentrações 8mg/L, 52mg/L e 160mg/L, conforme apresentado na Tabela 4.12.

Neste caso, considerando o fator custo, é recomendável o uso da solução menos concentrada que corresponde a 8mg/L de SiO₃.

4.3.4.1. Efluente Secundário Obtido a partir da Precipitação Química

Os efluentes secundários obtidos na extração química realizado com as soluções de ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v), para o tempo de agitação de 1hora e após a precipitação química (solução 8mg/L de SiO₃) foram caracterizados conforme os parâmetros físico-químicos estabelecidos pela CONAMA 357 (2005) (EATON, 2005). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Caracterização dos efluentes secundários (Efluente PQ) gerados na extração química com ácido clorídrico (5%v/v) e ácido nítrico (5%v/v) após a precipitação química e os limites máximos estabelecidos pela norma Resolução CONAMA 357 (2005).

Parâmetros	Amostra		Art. 34 CONAMA 357 (2005)
	Efluente PQ - HNO ₃ (5%v/v)	Efluente PQ - HCl (5%v/v)	
pH	7,1	7,1	Faixa permitida 5 a 9
	Metais Totais (mg/L)		Valor Máximo Permitido Metais (mg/L)
Ag	0,03	0,02	0,1
B	<0,01	<0,01	5
Ba	0,19	0,03	5
Cd	<0,01	<0,01	0,2
Cu	<0,01	<0,01	1*
Cr	<0,01	<0,01	0,5
Fe	0,02	<0,01	15*
Mn	0,41	0,39	1
Ni	0,10	0,10	2
Pb	<0,01	<0,01	0,5
Sn	<0,01	<0,01	4
Zn	<0,01	<0,01	5

* Limites estabelecidos para metais dissolvidos

A Figura 4.7 demonstra que os efluentes primários gerados na extração química apresentaram teores de ferro e chumbo acima dos limites máximos estabelecidos pela norma Resolução CONAMA 357 (2005). Após a precipitação química (solução 8mg/L de SiO_3) os efluentes secundários apresentaram todos os parâmetros avaliados dentro dos limites máximos estabelecidos pela legislação em questão.

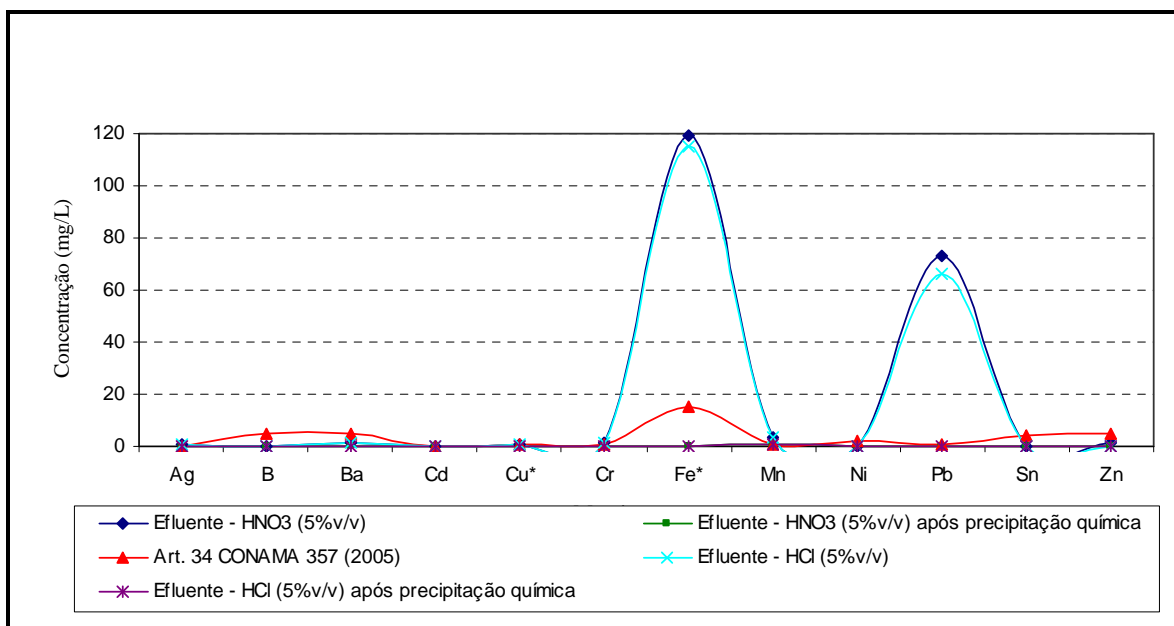


Figura 4.7: Caracterização dos efluentes gerados na extração química com ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5%v/v) antes (efluentes primários) e após a precipitação química (efluentes secundários).

Desta forma os efluentes secundários gerados na extração química seja ela realizada com ácido nítrico ou ácido clorídrico após a precipitação química podem ser lançados em rede coletora de efluentes industriais. Para lançamento em corpos receptores devem ser estudados todos os parâmetros estabelecidos pelas normas aplicáveis.

4.3.4.2. Caracterização do Resíduo Obtido a partir da Precipitação

Os resíduos PQ resultantes do processo de precipitação dos efluentes provenientes das extrações com ácido nítrico (5% v/v) e ácido clorídrico (5%v/v) com solução de 8mg/L de SiO_3 apresentaram em média 1,07% m/m de chumbo conforme resultados obtidos da determinação química através do uso da técnica AA.

Os resíduos de PQ provenientes do tratamento do efluente primário foram classificados como Perigoso – Classe I, por apresentarem concentração de chumbo acima do limite máximo estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004 (2004) no extrato lixiviado, conforme resultados apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Concentração (mg/L) dos parâmetros inorgânicos quantificados nas amostras dos extratos lixiviados obtidos para os resíduos PQ provenientes do tratamento dos efluentes primários gerados na extração química, com solução de SiO₃ (8mg/L) e os limites máximos estabelecidos pelo anexo F da norma ABNT NBR 10.004 (2004).

Parâmetros analisados	Resultados na amostra do extrato lixiviado – concentração (mg/L)		Limites máximos estabelecidos pela norma ABNT NBR 10004:2004, anexo F. (mg/L)
	Resíduo PQ Extração com HCl (5% v/v)	Resíduo PQ Extração com HNO ₃ (5% v/v)	
Arsênio	<0,01	<0,01	1,0
Bário	0,72	0,24	70,0
Cádmio	0,08	0,03	0,5
Chumbo	33,2	37,5	1,0
Cromo Total	0,32	0,40	5,0
Fluoreto	<0,10	<0,10	150,0
Mercúrio	<0,0002	<0,0002	0,1
Prata	<0,01	<0,01	5,0
Selênio	<0,01	<0,01	1,0

Os resíduos PQ formados apresentaram maior periculosidade do que o resíduo antes do tratamento. No entanto por estimativa, se for realizada a rota de tratamento composta pela etapa de extração química com ácido clorídrico (5%v/v) ou ácido nítrico (5%v/v) seguida da precipitação química com solução de SiO₃ (8mg/L) ocorrerá a geração de 4,4kg de resíduo Perigoso e 995,6kg de resíduo Não Perigoso, para cada 1.000kg de resíduo tratado conforme apresentado na Figura 4.8.

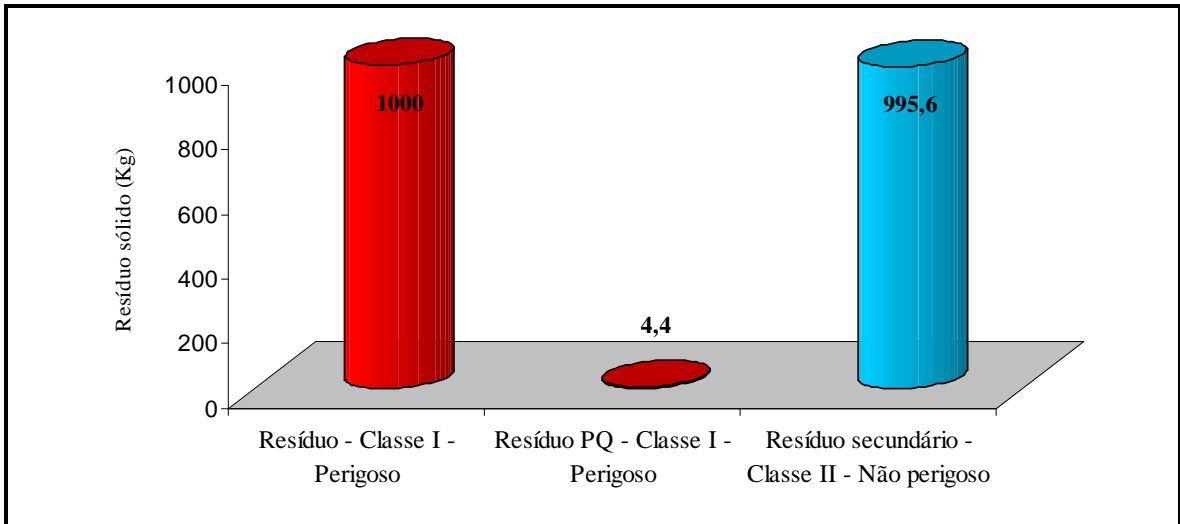


Figura 4.8: Esquema representativo da Classificação Ambiental conforme a norma ABNT NBR 10.004 (2004) para o resíduo antes do tratamento e para o resíduo secundário e o resíduo PQ gerados na rota de tratamento proposta.

Esta alteração no volume do passivo de resíduo classe I – Perigoso representa uma redução significativa nos custos com gerenciamento e medidas de proteção para prevenir contaminação ambiental.

O resíduo secundário pode ser reutilizado como matéria-prima em substituição a argila de composição mineral semelhante extraída de jazidas naturais.

Este material é um importante constituinte de muitas cerâmicas refratárias, conferindo aos produtos baixo coeficiente de condutibilidade térmica (ausência de elétrons livres) e deformação, grande estabilidade química que confere elevada resistência à corrosão e produtos de alta qualidade (AKIYOSHI, 2001). O resíduo secundário pode ser empregado em condições severas de temperatura como no revestimento de fornos de aquecimento, de caldeiras de indústrias, de cerâmica, de indústrias metalúrgicas (cubilot, alumínio, cadinhos, panelas de transferência, canais condutores de calor e coqueirias) e especiais (indústria de vidro, regeneradores, fornos de calcinação de minérios, trocadores de calor, incineradores hospitalares e de aeroportos, usina de asfalto e bicos queimadores) e na fabricação de utensílios de laboratório. (PUKASIEWICZ, 2001)

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

O resíduo é constituído principalmente de quartzo (SiO_2) e óxido de alumínio (Al_2O_3) e apresenta 0,09% m/m de PbO como principal contaminante.

O óxido de chumbo está presente em todas as frações granulométricas estudadas (2000 μm , 1000 μm , 600 μm , 300 μm e 150 μm) sendo que nas alíquotas de granulometria inferior a 150 μm os teores médios de chumbo estão acima de 0,12% m/m.

O resíduo é classificado como Perigoso – Classe I por apresentar 26,6mg/L de chumbo no extrato lixiviado.

De acordo com os resultados dos ensaios geotécnicos o resíduo possui baixa massa específica aparente e elevada capacidade de absorção de água. Estas propriedades não atendem as especificações definidas pelo DNER não permitindo o seu uso como agregado fino em substituição a areia utilizada na pavimentação de estradas.

Os estudos revelaram a possibilidade de remoção de chumbo através do uso de soluções químicas. O processo de lixiviação utilizando as soluções de ácido sulfúrico (175g/L), ácido ascórbico (10g/L) e glicerol (92g/L) + ácido ascórbico (10g/L) apresentaram potencial de extração do chumbo inferior a 5%. Este comportamento foi observado também para a água ultrapura.

Os processos de extração utilizando as soluções de extração compostas por ácido acético (105g/L), glicerol (92g/L) + hidróxido de sódio (120g/L) e tartarato de sódio e potássio (150g/L) + hidróxido de sódio (150g/L) apresentaram médio potencial de extração do chumbo (próximo de 45%).

As soluções que apresentaram maior eficiência de extração de chumbo (acima de 80%) foram as soluções constituídas de ácido clorídrico (5 e 10% v/v) e ácido nítrico (5 e 10% v/v).

As melhores condições experimentais, em termos de viabilidade técnica e econômica recomendadas estão relacionadas com a utilização das soluções extratoras de ácido clorídrico e ácido nítrico na concentração de (5% v/v) com o tempo de contato de 1 hora.

O resíduo após a extração ácida apresentou redução na concentração de chumbo de 26,6 para menos que 0,01mg/L no extrato lixiviado, o que alterou a periculosidade do resíduo cadinho de Perigoso para Não Perigoso.

Os efluentes primários, no entanto, apresentaram elevados teores de chumbo, em média 73mg/L tornando necessário um tratamento antes do seu lançamento em corpos receptores ou nas redes coletoras de efluentes industriais.

O processo de precipitação química para a remoção do chumbo nos efluentes primários apresentou 99,9% de eficiência na remoção deste metal através do uso da solução de SiO_3 na concentração 8mg/L.

Os efluentes gerados na extração química realizada com ácido nítrico ou ácido clorídrico após a precipitação química (efluentes PQ) podem ser lançados em rede coletora de efluentes industriais por atender aos limites máximos estabelecidos para o lançamento em corpos receptores para os parâmetros avaliados.

Os resíduos secundários resultantes dos processos de extração realizado com as soluções de ácido clorídrico (5% v/v) e ácido nítrico (5% v/v), para o tempo de agitação de 1 hora foram classificados como Não Perigoso – Não Inerte – Classe II-A, por apresentarem somente concentração de alumínio acima do limite máximo estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004 (2004) no extrato solubilizado nos parâmetros avaliados.

Os resíduos PQ provenientes do tratamento do efluente originado na extração química utilizando ácido clorídrico (5% v/v) ou ácido nítrico (5% v/v) foram classificados como Perigoso – Classe I, por apresentarem respectivamente 33,2mgPb/L e 37,5mgPb/L. Estes valores são superiores ao limite máximo estabelecido pela norma ABNT NBR 10.004 (2004) no extrato lixiviado.

A rota de tratamento composta pela etapa de extração química com ácido seguida da precipitação química com solução de SiO_3 (8mg/L) gera 4,4kg de resíduo Perigoso e 995,6kg de resíduo Não Perigoso, para cada 1.000kg de resíduo cadinho Perigoso.

O resíduo secundário resultante do processo de extração química pode ser reutilizado como matéria-prima em substituição a argila de composição mineral semelhante extraída de jazidas naturais.

CAPÍTULO 6

6. PROPOSTA PARA NOVOS ESTUDOS

A partir das observações ao longo da realização deste trabalho algumas questões foram sugeridas e listadas a seguir como proposta para novos estudos:

- Estudo da Deposição Eletrolítica do chumbo presente no extrato lixiviado.
- Estudo do método eletroquímico para extração do chumbo.
- Caracterização do chumbo recuperado;
- Caracterização do efluente gerado no processo.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C et al. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: Recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química Nova**. [S.I.], v. 26, n. 4, p. 602-611, 2006.

AKIYOSHI, M. G. S., SILVA, A. P., PANDOLFELLI, V. C. A influência simultânea do teor de alumina, da porosidade total e da temperatura na condutividade térmica de refratários sílico-aluminosos e aluminosos. **Cerâmica**. São Carlos. v. 47, n.303, p. 163-169, 2001.

ANDERSON, A et al. A comparative analysis of gold-rich plant material using various analytical methods. **Microchemical Journal**. [S.I.], v. 81, p. 81– 85, 2005.

ANDRADE, F.R.D.; MARINGOLO, V.; KIHARA, Y. Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. **Cement and Concrete Research** . [S.I.], v. 33 , p. 63–71, 2003.

ANDREWS, D.; RAYCHAUDHURI, A., FRIAS, C. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. **Journal of Power Sources**. [S.I.], v. 88, p. 124–129, 2000.

ANGELIS, G *et al.* Reuse of residues arising from lead batteries recycle: a feasibility study. **Waste Management**. Itália. v. 22, p. 925-930, 2002.

AMER, A.M. Processing of copper anodic-slimes for extraction of valuable metals. **Waste Management**. Egypt. v. 23. p. 763–770, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10002**: Minério de Ouro – Determinação de Ouro Análise Química. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 10004**: Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10005**: Procedimento para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10006**: Procedimento para obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

_____. **NBR 10007**: Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

AYDOĞAN, S. et al. Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. **Hydrometallurgy**. [S.I.], v. 89, p. 189–195, 2007.

BAGCHI, D.; PREUSS, H. G. Effects of acute and chronic oval exposure of lead on blood pressure and bone mineral density in rats. **Journal of Inorganic Biochemistry**. [S.I.], v. 99, p. 1155-1164, 2005.

BARBOSA JÚNIOR, F et al. Contrasting effects of age on the plasma/whole blood lead ratio in men and women with a history of lead exposure. **Environmental Research**. [S.I.], v. 102, p. 90-95, 2006.

BAREFOOT, R. R.; VAN LOON, J. C. Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. **Talanta**. [S.I.], v.49, p. 1-14, 1999.

BARROS, A.M.; TENÓRIO, J.A.S.; ESPINOSA, D.C.R. Evaluation of the incorporation ratio of ZnO, PbO and CdO into cement clinker. **Journal of Hazardous Materials B**. [S.I.], v. 112, p. 71-78, 2004.

BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. **Waste Management**. [S.I.], v. 26, p. 689–698, 2006.

BONNET, C. et al. Alteration of lead silicate glasses due to leaching in heated acid solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**. [S.I.], v. 323, p. 214–220, 2003.

BRASIL. NR nº. 15, de 8 de junho de 1978. Atividades e Operações insalubres. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 13, jan. 2006.

BRASIL. Resolução nº. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>> Acesso em: 17 dez. 2007.

BUGBEE, E. E. **A textbook of fire assaying**. 3th ed. Colorado, US.: Colorado School of Mines Press, 1981. 314p., il., 20cm. ISBN 0918062470.

BUTT, T. E.; ODUYEMI, K.O.K. A holistic approach to Concentration Assessment of hazards in the risk assessment of landfill leachate. **Environment International**. [S.I.], v. 28, p. 597-608, 2003.

CIBA, J. et al. Comparison of methods for leaching heavy metals from composts. **Waste Management**. [S.I.], v.23, p.897-905, 2003

COUTURE, R. A.; SMITH, M. S.; DYMEK, R. F. X-ray fluorescence analysis of silicate rocks using fused glass discs and side-window Rh source tube: accuracy, precision and reproducibility. **Chemical Geology**. Amsterdam, v.110, p. 315-328, 1993.

CRANNELL, B. S et al. Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. **Waste Management**. EUA. v. 20, p. 135-148, 2000.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM, Especificação de serviço DNER-ES - **301/97**: pavimentação: sub-base estabilizada granulometricamente: norma rodoviária. Rio de Janeiro, 7p, (1997).

_____. **303/97**: pavimentação: base estabilizada granulometricamente: norma rodoviária. Rio de Janeiro, 7p, (1997a).

DIJKEMA, G.P.J. REUTER, M.A., VERHOEF,E.V. A new paradigm for waste management. **Waste Management**. v.20, p. 633-638, 2000.

DUROX PRODUTOS QUIMICOS LTDA. **Litargório:** Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ. 2. ed. Rio Claro, SP, 2005. 5p.

EATON, A. D et al. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** 21th ed. Washington: American Public Health Association (APHA), 2005. 1368p., il., 29cm. Inclui índice. ISBN 0875530478.

ELVING, P. J., WINEFORDNER, J. D., KOLTHOFF, I. M. (Ed). **Rock and Mineral Analysis.** 2th ed. New York: John Wiley & Sons, 1981. 489 p., 23cm. (A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, 27). Inclui índice. ISBN 0-471-02743-X.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Recovery of Metals from Sludges and Wastewaters.** Cincinnati: 1991, 6p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicity Characteristic Leaching Procedure.** 1992, 35p.

ENZWEILER, J.; WEBB, P. C. Determination of trace elements in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry on 15 glass discs: comparison of accuracy and precision with pressed powder pellet analysis. **Chemical Geology.** [S.I.], v.130, p. 195-202, 1996.

FERRACIN, L. C. et al. Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process. **Hydrometallurgy.** [S.I.], v.65, p. 137–144, 2002.

FONSECA, M.V.A. **Rede 5Rs: Uma inovação de contexto no desenvolvimento de produtos & serviços a partir de rejeitos industriais no Brasil.** 2003. 15p. Disponível em <<http://www.ufrj.br>>. Acesso em 04/10/06.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Resultados do inventário estadual de resíduos sólidos industriais do Estado de Minas Gerais: período de maio de 2001 a setembro de 2003.** Belo Horizonte, 2003, 89p.

GEYSEN, D *et al.* Immobilization of lead and zinc in scrubber residues from MSW combustion using soluble phosphates. **Waste Management.** [S.I.], v. 24, p. 471-481, 2004.

GIARDINO, V. G.; GUGLIELMETTI, J.L. Long-Term Performance of a Hazardous Waste Landfill. **Geotextiles and Geomembranes.** Inglaterra, v. 15, p. 255-267, 1997.

GLASSER, F.P. Properties of cement waste composites. **Waste Management.** [S.I.], v. 16, p. 159-168, 1996.

GUNTHER, W.M.R. Minimização de resíduos e educação ambiental. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS E LIMPEZA PÚBLICA, 7.:2000, Curitiba. **Anais...** Curitiba, PR, 2000.

HALL, G. E. M *et al.* Comparison of instrumental neutron activation analysis of geological materials with other multielement techniques. **Talanta.** Great Britain, v. 37, n. 1, p. 135-155, 1990.

HAMER, G. Solid waste treatment and disposal: effects on public health and environmental safety. **Biotechnology Advances.** Irlanda, v. 22, p. 71-79, 2003.

HETTIPATHIRANA, T. D. Simultaneous determination of parts-per-million level Cr, As, Cd and Pb, and major elements in low level contaminated soils using borate fusion and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with polarized excitation. **Spectrochimica Acta Part B.** [S.I.], v.59, p. 223-229, 2004.

INTERNAL ROUND ROBIN FOR GOLD ANALYSIS. **Best Performance in 2007.** Laboratory Quality Services International - SGS Minerals Services, 2007. 12p.

IOANNIDIS, A.I.; ZOUBOULIS, A. I. Selective removal of lead and bromide from a hazardous industrial solid waste using Limited Acid Demand and Separation Factor at ambient conditions. **Journal of Hazardous Materials**. [S.I.], v. 131B, p. 46–58, 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11885**: Water quality – Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Switzerland, 1996.

JAROSIŃSKA, D.; BIESIADA, M.; MUSZYŃSKA-GRACA, M. Environmental burden of disease due to lead in urban children from Silesia, Poland. **Science of the Total Environment**. [S.I.], v. 367, p. 71–79, 2006.

JCPDS. **International centre for diffraction data**. USA: PCPDFWIN, v.1.30, 1997.

JOHN, V.M. **Reciclagem de resíduos na construção civil – contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. 2000. 102f. Tese (livre docência). Universidade de São Paulo, 2000. Disponível em <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br/fftp/necessidade>>. Acesso em 05/06/07.

JUPE, A. C et al. The site occupancy of Mg in the brownmillerite structure and its effect on hydration properties: an X-ray/neutron diffraction and EXAFS study. **Journal of Applied Crystallography**. Great Britain, v.34, p. 55-61, 2001.

JUVONEN, R. KONTAS, E. Comparison of three analytical methods in the determination of gold in six Finnish gold ores, including a study on sample preparation and sampling. **Journal of Geochemical Exploration**. [S.I.], v. 65, p. 219–229, 1999.

JUVONEN, R.; LAKOMAA, T.; SOIKKELI, L. Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples. **Talanta** . [S.I.], v. 58, p. 595-603, 2002.

KLEMM, D.; KLEMM, R.; MURR, A. Gold of the Pharaohs – 6000 years of gold mining in Egypt and Núbia. **African Earth Sciences**. [S.I.], v. 33, p. 643–659, 2001.

KUMPIENE, J et al. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – ..., **Waste Management**. 2007, doi:10.1016/j.wasman.2006.12.012.

LAURUS, K. A.; FLETCHER, W. K. Gold distribution in glacial sediments and soils at Boston Property, Nunavut, Canadá. **Journal of Geochemical Exploration**. [S.I.], v. 67, p. 271-285, 1999.

LEE, D. Effect of calcite on Pb-doped solidified waste forms in leaching. **Chemosphere**. [S.I.], v. 63, p. 1903–1911, 2006.

LEE, M.S. AHN, J.G., AHN, J.W. Recovery of copper, tin and lead from the spent nitric etching solutions of printed circuit board and regeneration of the etching solution. **Hydrometallurgy**. [S.I.], v. 70, p. 23–29, 2003.

LIN, S.; LAI, S.J.; CHIAN, E.S.K. Modifications of sulfúur polymer cement (SPC) stabilization and solidification (S/S) process. **Waste Management**. [S.I.], v. 15, p. 441–447, 1995.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 4. ed. rev. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. 858 p., il., 25cm. Inclui índice. ISBN 85-7227-204-6.

MACHADO, et al. Classificação tecnológica de solos e resíduos industriais, com e sem tratamento térmico, para fins rodoviários. **Revista Árvore**, Viçosa, v.27, n.5, p.657-668, 2003.

MACHADO, et al. Comportamento químico e ambiental de resíduos sólidos em pavimentos de estradas florestais. **Scientia Forestalis**. [S.I.], v. 70, p. 131-136, 2006.

MAGALHÃES, F.B.; YOSHIDA, M.I.; CARVALHO, C.F. Extração e caracterização de ferro presente em rejeito industrial. In: CONGRESSO DE MEIO AMBIENTE, 1.; 2004, Paulínia. **Resumos...** São Paulo: I CONGRESSO DE MEIO AMBIENTE. Paulínia. 2004. p. 166.

MARINGOLO, V. **Clínquer co-processado: Produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento.** 2001. 174f. Tese de doutoramento. Universidade de São Paulo, 2001.

MARSDEN, J. O.; HOUSE, C. L. **The Chemistry of Gold Extraction.** 2th ed. Littleton, Colorado: Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc (SME), 2006. 680p., 31cm. Inclui índice. ISBN 9780873352406.

MOKRZYCKI, E.; ULIASZ-BOCHEŃCZYK, A. **Alternative fuels for the cement industry.** Applied Energy, v. 74, p. 95-100, 2003.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova.** [S.I.], v. 27, n. 2, p. 251-260, 2004.

MOUSATSOU, A et al. Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities. **Chemosphere.** [S.I.], v.63, p.1632-1640, 2006.

MUIR, A et al. A practical guide to re-treatment of gold processing residues. **Minerals Engineering.** [S.I.], v. 18, p. 811-824, 2005.

ORHAN, G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline médium. **Hydrometallurgy.** [S.I.], V.78, p. 236– 245, 2005.

PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos.** Salvador: CRA, 2001. v.3, 144p., 15 x 21cm. ISBN 85-88595-02-8.

PARK, C. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. **Cement and Concrete Research**. [S.I.], v. 30, p. 429-435, 2000.

PAYNE, J. R. Lead nitrate: a thermal solubility study. **Thermochimica Acta**. [S.I.], v. 259, p. 207-213, 1995.

PENPOLCHAROEN, M. Utilization of secondary lead slag as construction material. **Cement and Concrete Research**. Tailândia. v. 35, p. 1050– 1055, 2005.

PINTO, T.P. **Metodologia para a gestão diferenciada de resíduos sólidos da construção urbana**. 1999. 189f. Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1999. Disponível em <<http://www.reciclagem.pcc.usp.br/>>. Acesso em 12/07/07.

POON, C.S.; LIO, K.W. The limitation of the toxicity characteristic leaching procedure for evaluating cement-based stabilised/solidified waste forms. **Waste Management**. [S.I.], v. 17, p. 15–23, 1997.

PRISCIANDARO, M.; MAZZIOTTI, G.; VEGLIO, F. Effect of burning supplementary waste fuels on the pollutant emissions by cement plants: a statistical analysis of process data. **Resources, Conservation and Recycling** . [S.I.], v. 39, p. 161-184, 2003.

PUKASIEWICZ, A. G. M. **Tecnologia dos Processos de Fabricação IV - Materiais Cerâmicos**. 2001. 73f. Coordenação de Mecânica. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná.

RAGHAVAN, R.; MOHANAN, P. K.; SWARNKAR, S.R. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. **Hydrometallurgy**. [S.I.], v. 58. p. 103–116, 2000.

RAI, U. N *et al.* Revegetating fly ash landfills with *Prosopis juliflora* L.: impact of different amendments and *Rhizobium* inoculation. **Environment International**. [S.I.], v. 30, p. 293-300, 2004.

RAMSEY, M. H et al. An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks. **Chemical Geology**. [S.I.], v.124, p. 1-19, 1995.

RAO, C. R. M.; REDDI, G. S. Platinum group metals (PGM): occurrence, use and recent trends in their determination. **Trends in Analytical Chemistry**. [S.I.], v. 19, n. 9, p. 565-586, 2000.

ROCKERBIE, D. W. Gold prices and gold production evidence for South África. **Resources Policy**. [S.I.], v. 25, p. 69-76, 1999.

ROSSETTI, V. A.; PALMA, L.; MEDICI, F. Assessment of the leaching of metallic elements in the technology of solidification in aqueous solution. **Waste Management**. Itália . v. 22, p. 605–610, 2002.

SANCHEZ, F. et al. Leaching of inorganic contaminants from cement-based waste materials as a result of carbonation during intermittent wetting. **Waste Management**. [S.I.], v. 22, p.249-260, 2002.

SERCLÉRAT, I.; Moszkowicz, P; Pollet, B. **Retention mechanisms in mortars of the trace metals contained in Portland cement clinkers**. **Waste Management**. [S.I.], v. 20, p. 259-264, 2000.

SILVA, M. A. R et al. Small hazardous waste generators in developing countries: use of stabilization/solidification process as an economic tool for metal wastewater treatment and appropriate sludge disposal. **Journal of Hazardous Materials**. [S.I.], v. 147, p. 986–990, 2007.

SUNYALI, GUANXIYUN, DUANDAO. Determination of platinum group elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry combined with nickel sulfide fire assay and tellurium coprecipitation. **Spectrochimica Acta Part B**. [S.I.], v. 53, p.1463–1467, 1998.

TULLY, E.; LUCEY, B. M. A power GARCH examination of the gold market. **Research in International Business and Finance**. [S.I.], v.21, p. 316-325, 2007.

UCHIDA, M.; KIKUCHI, K.; OKUWAKI, A. Decomposition of NO_3^- by lead pellets with wet ball milling. **Waste Management**. JAPAN. v.19, p.213-219, 1999.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Historical statistics for mineral and material commodities in the United States**. [S.I.]: U.S. Geological Survey Data Series 140, 2005. Disponível em < <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/>> Acesso em: 25 set. 2007.

VAN DER SLOOT, H. A. Quick techniques for evaluating the leaching properties of waste materials: their relation to decisions on utilization and disposal. **Trends in analytical chemistry**. [S.I.], v. 17, p. 298-310, 1998

VISVANATHAN, C. Hazardous waste disposal. **Resources, Conservation and Recycling**. [S.I.], v. 16, p. 201-212, 1996.

VOGUEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. Tradução: Antônio Gimeno. 5. ed. rev. por G. Svehla. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665p., 23cm. Inclui índice.

WELZ, B. Atomic absorption spectrometry – pregnant again after 45 years. **Spectrochimica Acta Part B**. [S.I.], v. 54, p. 2081-2094, 1999.

WORD HEALTH ORGANIZATION. **Lead Environmental Aspects, Environmental Health Criteria 85**. Geneva: 1989, 106p.