

Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade Frente a Agente Lixivante. Parte III: Estudo Cinético de Lixiviação

Humberto Naoyuki Yoshimura*, **Antonio Carlos de Camargo,**

José Carlos da Silva Portela

*Laboratório de Tecnologia Cerâmica – LTC, Divisão de Química – DQ,
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT,
Av. Prof. Almeida Prado, 532, 05508-901 São Paulo - SP,*

**e-mail: hnyoshim@ipt.br*

Resumo: Materiais cerâmicos têm sido considerados para o encapsulamento de resíduos com metais tóxicos, entretanto, esta aplicação deve ser realizada em condições que garantam que a lixiviação em condições agressivas e de longo prazo não acarretem conseqüências imprevisíveis para o homem e o meio ambiente. Este trabalho foi realizado para se verificar o efeito cumulativo e seqüencial no processo de lixiviação dos corpos cerâmicos sinterizados com metais tóxicos (Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn e Co), por meio de estudo de cinética de lixiviação. As amostras foram preparadas com 0,3% a 10% de cada óxido e sinterizadas na faixa de 650 °C a 1050 °C. O estudo cinético foi realizado por dois métodos: o primeiro, denominado “ciclo intermitente”, foi realizado com renovação do agente lixivante a cada ciclo de 24 horas, e o segundo, denominado “ciclo contínuo”, foi realizado sem troca do meio lixivante. Os resultados mostraram que a cinética de lixiviação é complexa, tendo sido observadas tanto correlações lineares quanto logarítmicas dos resultados, e é mais lenta em massas sinterizadas em temperaturas mais elevadas, o que mostra que a estabilização dos metais na massa cerâmica por longos tempos é favorecida pelas temperaturas elevadas de queimas.

Palavras-chave: *resíduo, reciclagem, metais tóxicos, lixiviação, cinética*

1. Introdução

Em trabalho anterior¹, observou-se que o processo de incorporação individual dos metais tóxicos cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobalto (Co) a uma massa cerâmica argilosa é viável para a estabilização destes metais contra agente lixivante, desde que sejam respeitados os teores máximos de adição e as temperaturas mínimas de sinterização. Este resultado baseou-se no método de lixiviação da norma ABNT NBR 10005² e nos limites máximos toleráveis no líquido lixiviado prescritos na norma ABNT NBR 10004³ para os elementos Cd, Pb e Cr e nos limites estabelecidos para a emissão de efluentes especificados no Decreto Estadual 8.468⁴ para os metais Cu, Ni, Zn e Mn.

Como os materiais cerâmicos estruturais, entre eles os tijolos maciços, tijolos furados e telhas, são submetidos a intempéries rigorosas que podem acontecer desde o pátio de estocagem das matérias-primas nas fábricas dos mesmos, passando pela aplicação em construções e, principalmente, no local de descarte, eles estão submetidos a ciclos e diferentes condições de ataque. Assim, a utilização destes materiais para o encapsulamento de resíduos contendo metais tóxicos deve ser realizada em condições que garantam que a lixiviação em condições agressivas e de longo prazo não acarretem conseqüências imprevisíveis para o homem e o meio ambiente. Este trabalho foi realizado para se verificar o efeito cumulativo e seqüencial no processo de lixiviação dos corpos cerâmicos sinterizados com metais tóxicos (Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn e Co), por meio de estudo de cinética de lixiviação.

2. Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram uma massa cerâmica a base de argila produzida pela UNICER (União Cerâmica Ltda.), típica para produção de cerâmicas estruturais, e óxidos de Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn e Co. Foram preparadas misturas da massa de argila com 0,3%, 1%, 3% e 10% de cada óxido, que foram prensadas uniaxialmente com pressão de 200 Kgf/cm² (19,6 MPa) para preparação de corpos-de-prova na forma de prisma reto com dimensões de 6,0 x 2,0 x 0,5 cm³ e na forma cilíndrica com diâmetro de 5,0 cm e altura variando entre 3,0 e 5,0 cm. Os corpos-de-prova foram sinterizados em forno elétrico com patamar de 3 horas, em três diferentes temperaturas na faixa de 650 °C a 1050 °C. Maiores detalhes relativos às matérias-primas e o processamento dos corpos-de-prova podem ser encontrados em trabalho anterior⁵. (Neste trabalho⁵ também foram apresentados os resultados das características físicas das amostras sinterizadas com adição dos metais tóxicos).

O estudo da cinética de lixiviação foi realizado com base no número de ciclos de lixiviação (cada ciclo correspondendo a 24 horas de ataque) por dois métodos: o primeiro denominado “ciclo intermitente”, no qual o agente lixivante foi renovado a cada ciclo, e o segundo denominado “ciclo contínuo”, no qual o agente lixivante foi mantido constante, sem renovação, até um determinado ciclo de análise.

No método de “ciclo intermitente”, o primeiro ciclo de lixiviação foi realizado conforme a Norma ABNT NBR 10005². (Detalhes da metodologia podem ser encontrados em trabalho anterior¹). No segundo e demais ciclos, o material retido da filtração do ciclo anterior

foi submetido a um novo processo de lixiviação, seguindo a mesma metodologia. Para a realização da análise química do terceiro ciclo, foram separadas alíquotas de 300 mL de líquido lixiviado filtrado de cada um dos três ciclos para compor a amostra de análise. Para a realização da análise química do décimo ciclo, foram separadas alíquotas de 100 mL de líquido lixiviado filtrado de cada um dos dez ciclos para compor a amostra de análise. Desta forma, foram obtidos teores médios de metal lixiviado até o terceiro ou décimo ciclo.

No método de “ciclo contínuo”, a lixiviação foi realizada com metodologia similar ao da Norma ABNT NBR 10005², porém com tempo de ensaio proporcional ao número de ciclos de análise: 72 horas para o terceiro ciclo, 240 horas para o décimo ciclo e 720 horas para o trigésimo ciclo. O pH do agente lixiviante foi monitorado diariamente nos períodos da manhã e da tarde e corrigido, quando necessário, para permanecer em torno de $5,0 \pm 0,2$. Para cada ciclo de análise foi utilizada uma alíquota de material “novo” (sem ter sido submetido a qualquer ensaio de lixiviação). Após cada ciclo de análise, a mistura foi filtrada e separado o líquido lixiviado.

Os líquidos lixiviados foram submetidos à análise química para determinação do teor de metal (correspondente ao óxido metálico adicionado na massa), pela técnica de espectrometria de plasma-ICP (SPS 1700R, Seiko).

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados de teor médio de metal lixiviado até um determinado número de ciclos pelo método de “ciclo intermitente”. Em geral, observou-se que o aumento do número de ciclos causou diminuição do teor médio de metal lixiviado (Figura 1a a 1g), mostrando que a quantidade de metal lixiviado em geral diminuiu nos subsequentes ciclos de lixiviação (a redução foi em geral entre ~20% e 60% em relação ao primeiro ciclo, mas houve casos em que a redução foi praticamente nula ou de cerca de 90%, como nas massas com óxido de Pb, Figura 1b). A exceção foi a massa com adição de óxido de Co, que apresentou, em geral, um máximo de teor médio de Co lixiviado no terceiro ciclo, mostrando que a quantidade de Co lixiviado aumenta nos primeiros ciclos e depois diminui com o aumento do número de ciclos (Figura 1h). Os resultados mostraram que, para os metais estudados, em geral, no primeiro ciclo ocorre o ataque mais intenso pelo meio lixiviante, à exceção do Co.

A Figura 2 apresenta os valores acumulados de metal lixiviado, calculados pela multiplicação do teor médio lixiviado, obtido no método de “ciclo intermitente”, pelo número correspondente de ciclos. Em geral, os teores acumulados aumentam com o aumento do número de ciclos para todos os metais estudados, com exceção de dois casos, um de Pb (massa com 3% de óxido de Pb sinterizada a 1000 °C, Figura 2b) e um de Cr (massa com 10% de óxido de Cr sinterizada a 850 °C, Figura 2c), que apresentaram tendência inversa. Em decorrência do aumento do teor de metal lixiviado com o número de ciclos, observou-se que as amostras, cujo resultado de lixiviação convencional (um ciclo) foi abaixo, porém próximo, ao do limite máximo permitido, apresentaram teores acumulados de metal lixiviado maiores do que os respectivos limites no terceiro ciclo de lixiviação (Figura 1d a 1g).

A Figura 3 apresenta os resultados de teor de metal lixiviado até um determinado número de ciclos pelo método de “ciclo contínuo”. Os resultados também mostraram que, em geral, os teores de metal lixiviado aumentam com o aumento do número de ciclos,

com exceção de quatro casos, um de Pb (massa com 10% de óxido de Pb sinterizada a 1000 °C, Figura 3b), os dois casos estudados de Cr (massas com 3% e 10% de óxido de Cr sinterizadas a 850 °C, Figura 3c) e um de Zn (massa com 10% de óxido de Zn sinterizada a 1050 °C, Figura 3f), que apresentaram diminuição do teor de metal lixiviado após um determinado número de ciclos. Os resultados que apresentaram diminuição do teor de metal lixiviado com o aumento do número de ciclos mostram um fenômeno de retirada de solução do metal do líquido lixiviado. Em trabalho anterior¹, observou-se que as massas com adição de óxido de Cr apresentaram resultados de lixiviação “convencional” ambíguos, sendo que a massa com 0,3% de óxido de Cr, quando sinterizada a 650 °C e 850 °C, apresentou teores significativamente maiores de Cr lixiviado do que a massa com 1% de óxido de Cr (a 850 °C, o resultado também foi significativamente maior do que as massas com 3% e 10% de óxido de Cr). O comportamento anômalo do cromo na lixiviação indica a necessidade de uma investigação mais profunda quanto ao seu método de lixiviação.

Os resultados do teor de metal lixiviado acumulado no “ciclo intermitente” e do teor de metal lixiviado no “ciclo contínuo” mostraram que a cinética de lixiviação é complexa, tendo sido observadas tanto correlações lineares quanto logarítmicas dos resultados (Figuras 2 e 3). As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, os dados das curvas ajustadas nas Figuras 2 e 3. As curvas se ajustaram relativamente bem sobre os resultados experimentais, tendo sido observados valores de coeficiente de determinação (R^2) próximos ou maiores do que 90%. (A decisão de escolha entre ajuste linear ou logarítmico baseou-se no maior valor de R^2 .) No caso do ajuste linear, o valor do intercepto (a, coeficiente linear) esperado é zero, pois corresponde ao ciclo zero de lixiviação. A maioria dos valores de intercepto dos ajustes lineares foi próxima de zero (entre - 0,01 e 0,76 mg/L), exceto na amostra com 10% de óxido de Zn sinterizada a 850 °C, cujo valor elevado de ~ 16 mg/L (Tabela 1) indica, provavelmente, uma cinética rápida de lixiviação no intervalo de tempo do primeiro ciclo. (No caso do ajuste logarítmico, o valor do intercepto, a, corresponde ao primeiro ciclo de lixiviação). As comparações entre os valores de intercepto e de coeficiente angular, b, só podem ser realizadas considerando-se um mesmo tipo de ajuste de curva. Assim, a comparação entre os resultados de ajuste linear da amostra com 3% de óxido de Zn sinterizada a 850 °C pelo método do “ciclo intermitente” (Tabela 1) e pelo método do “ciclo contínuo” (Tabela 2) mostra que em ambos os casos os valores de intercepto foram próximos, mas o valor do coeficiente b foi maior no método do “ciclo intermitente”, mostrando uma cinética mais rápida de lixiviação. Este resultado era esperado, uma vez que este método foi realizado com renovação do agente lixiviante a cada ciclo, que é uma condição mais agressiva de ataque do que a do método do “ciclo contínuo”. A comparação entre os resultados das amostras com 3% e 10% de óxido de Zn (Tabela 1) mostra que a cinética de lixiviação foi mais rápida na amostra contendo maior teor de óxido e a comparação entre os resultados da amostra com 0,3% de óxido de Cd (Tabela 2) mostra que a cinética de lixiviação foi mais lenta quando a amostra foi sinterizada em temperatura mais elevada. O efeito benéfico de maior temperatura de sinterização na redução da cinética de lixiviação também pode ser constatado nas representações gráficas dos resultados das amostras contendo óxidos de Cu (Figura 3d), Zn (Figura 2f) e Mn (Figura 3g). No caso das amostras contendo 3% e 10% de óxido de Ni (Figura 3e), tanto a diminuição do teor de óxido quanto o aumento da temperatura de sinterização devem ter favorecido a redução da cinética de lixiviação.

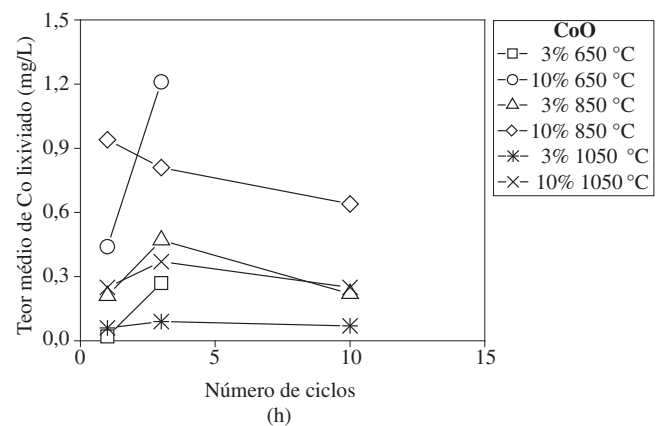
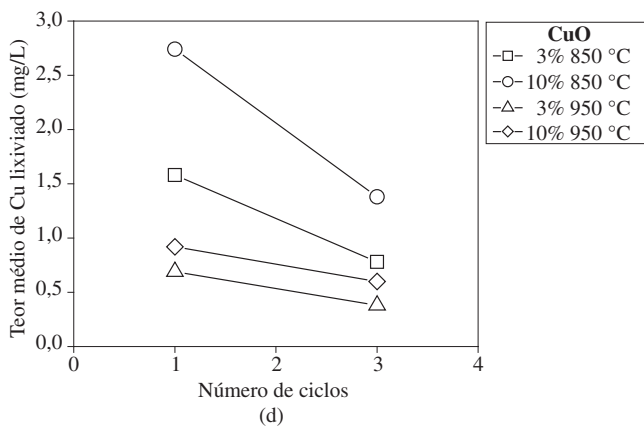
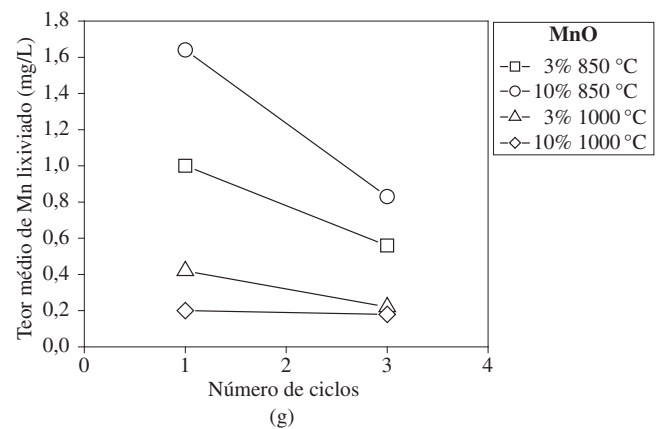
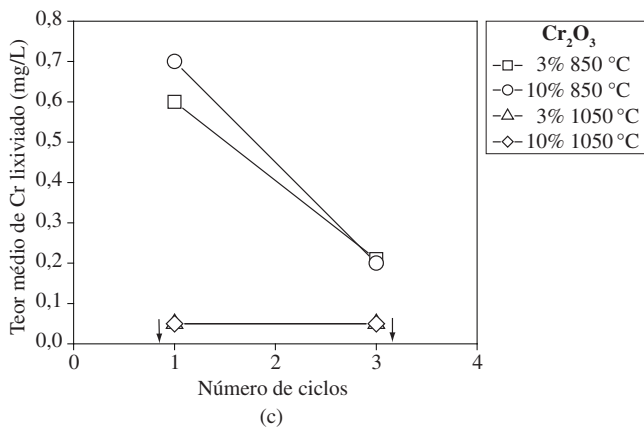
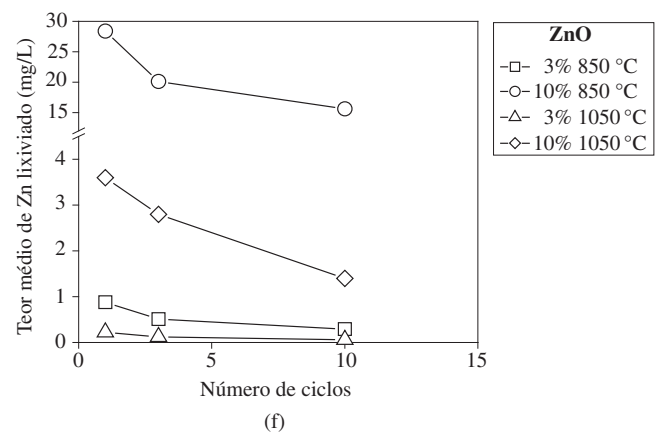
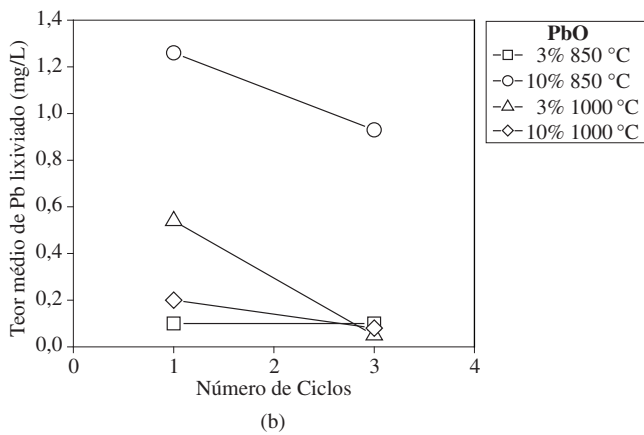
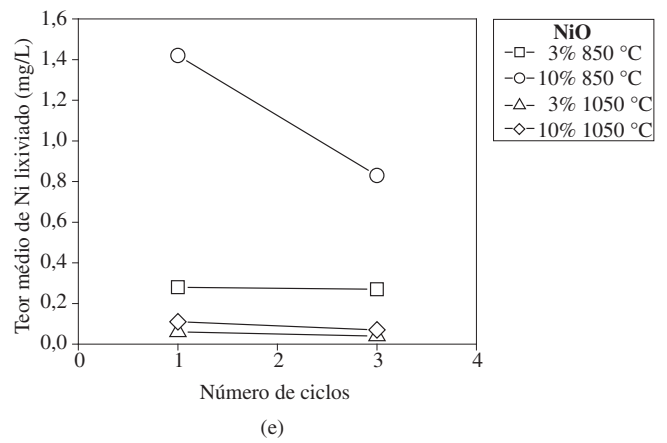
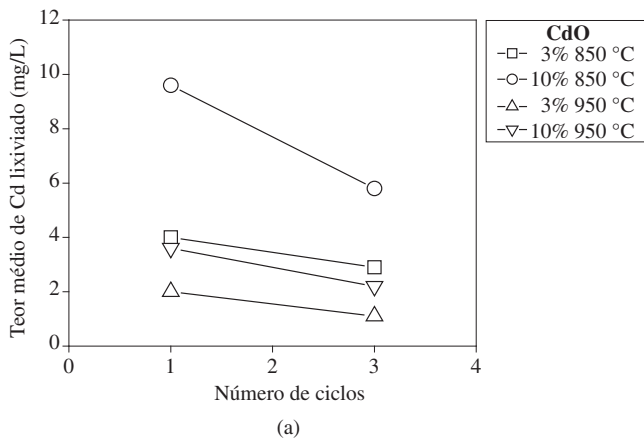
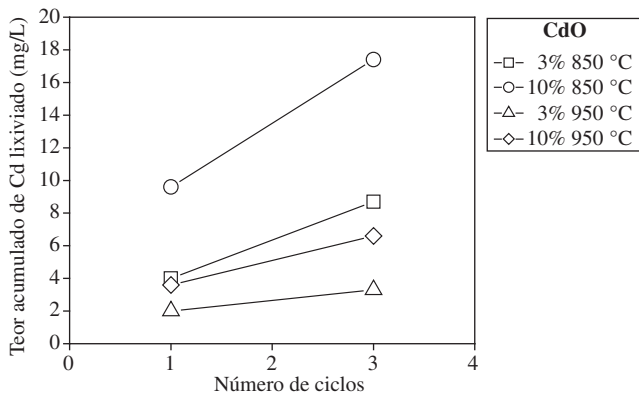
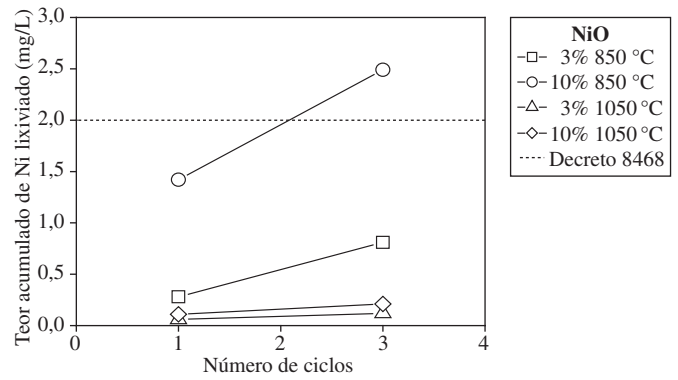


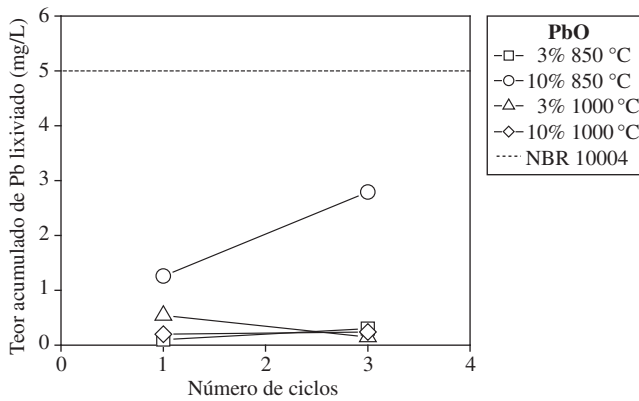
Figura 1. Teor médio de metal lixiviado em função do número de ciclos pelo método de “ciclo intermitente” das amostras contendo óxidos de: a) Cd; b) Pb; c) Cr; d) Cu; e) Ni; f) Zn; g) Mn; e h) Co.



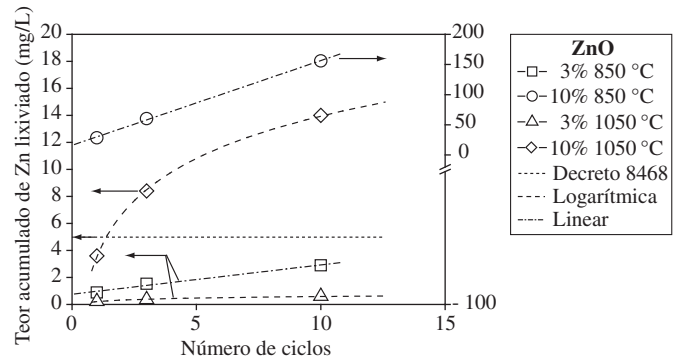
(a)



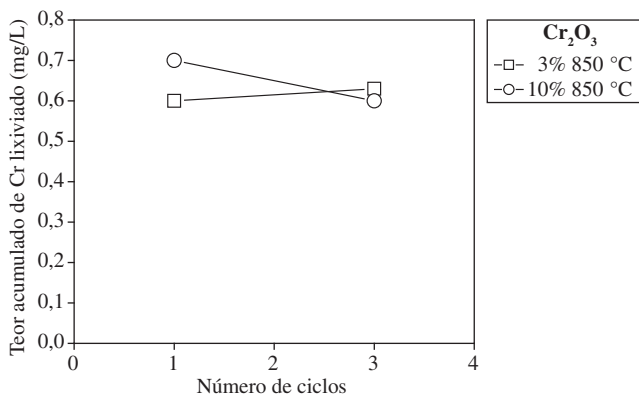
(e)



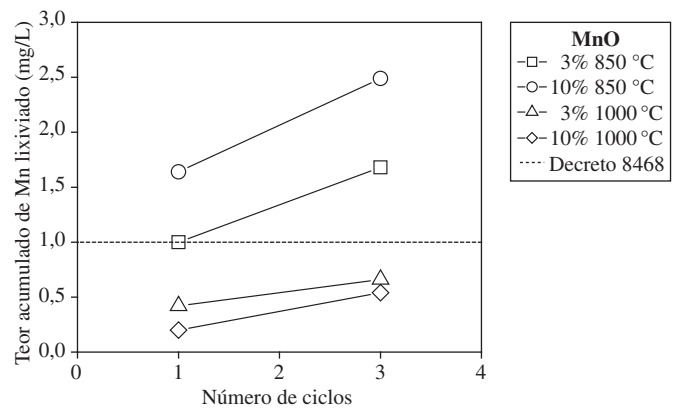
(b)



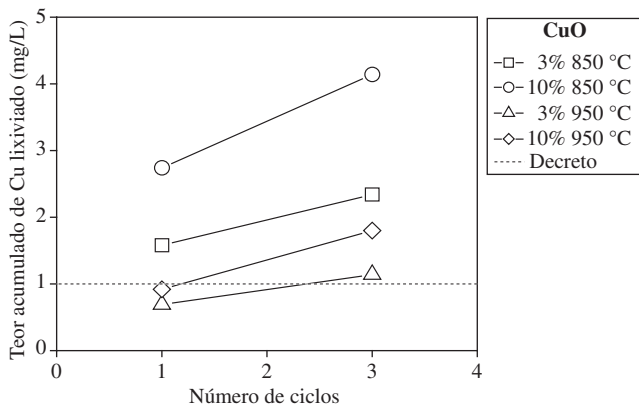
(f)



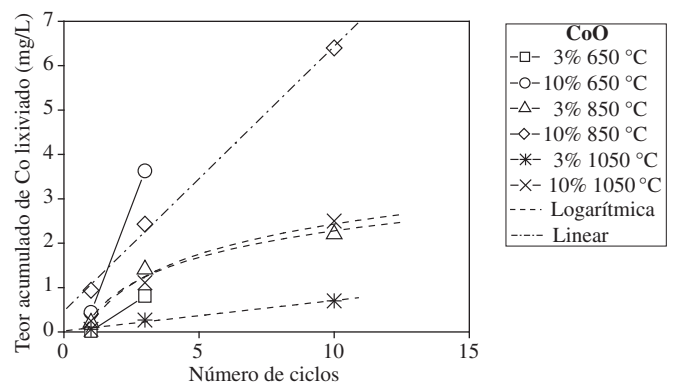
(c)



(g)



(d)



(h)

Figura 2. Teor acumulado de metal lixiviado em função do número de ciclos pelo método de “ciclo intermitente” das amostras contendo óxidos de: a) Cd; b) Pb; c) Cr; d) Cu; e) Ni; f) Zn; g) Mn; e h) Co.

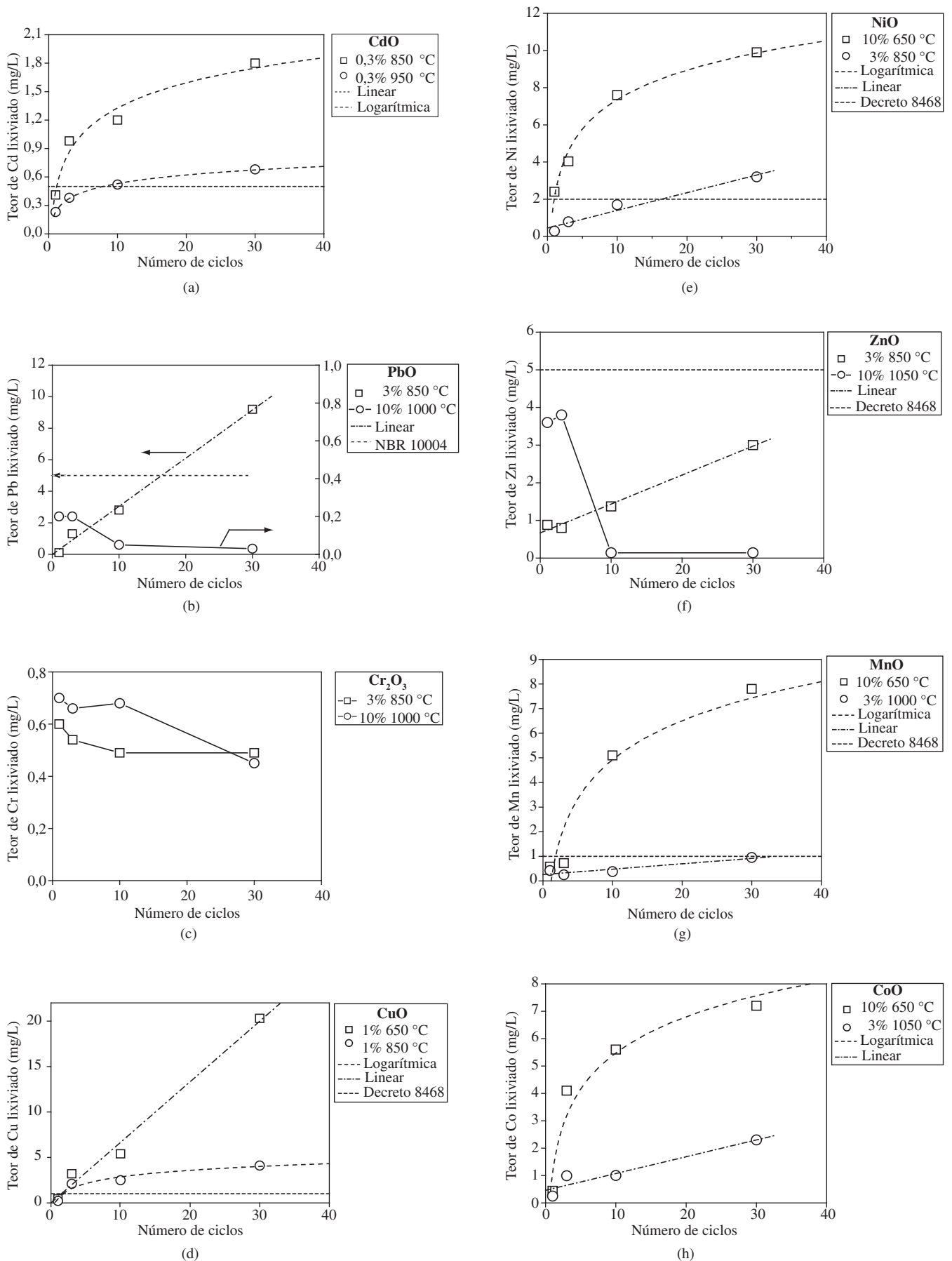


Figura 3. Teor de metal lixiviado em função do número de ciclos pelo método de “ciclo contínuo” das amostras contendo óxidos de: a) Cd; b) Pb; c) Cr; d) Cu; e) Ni; f) Zn; g) Mn; e h) Co.

Tabela 1. Dados das curvas ajustadas nos resultados de teor de metal lixiviado acumulado no “ciclo intermitente”.

Óxido	Teor de Óxido	Temp. Sinteriz.	Curva Ajustada	Intercepto, a (mg/L)	Coef. b	R ²
ZnO	3%	850 °C	Linear	0,76	0,22	0,989
	10%	850 °C	Linear	16,02	14,05	0,999
	3%	1050 °C	Logarítmica	0,21	0,38	0,985
	10%	1050 °C	Logarítmica	3,54	10,40	1,000
CoO	3%	850 °C	Logarítmica	0,30	1,98	0,979
	10%	850 °C	Linear	0,47	0,60	0,997
	3%	1050 °C	Linear	0,02	0,07	0,987
	10%	1050 °C	Logarítmica	0,18	2,26	0,970

Notas: As funções nos ajustes linear e logarítmica são do tipo $y = a + b.x$ e $y = a + b.logx$, respectivamente. R² é o coeficiente de determinação da curva.

Tabela 2. Dados das curvas ajustadas nos resultados de teor de metal lixiviado no “ciclo contínuo”.

Óxido	Teor de Óxido	Temp. Sinteriz.	Curva Ajustada	Intercepto, a (mg/L)	Coef. b	R ²
CdO	0,3%	850 °C	Logarítmica	0,45	0,88	0,967
	0,3%	950 °C	Logarítmica	0,23	0,30	0,998
PbO	3%	850 °C	Linear	- 0,01	0,31	0,995
CuO	1%	650 °C	Linear	0,01	0,67	0,987
	1%	850 °C	Logarítmica	0,44	2,42	0,942
NiO	10%	650 °C	Logarítmica	2,09	5,27	0,986
	3%	850 °C	Linear	0,44	0,10	0,965
ZnO	3%	850 °C	Linear	0,67	0,08	0,989
MnO	10%	650 °C	Logarítmica	- 0,35	5,28	0,916
	3%	1000 °C	Linear	0,26	0,02	0,875
CoO	10%	650 °C	Logarítmica	1,10	4,39	0,943
	10%	1050 °C	Linear	0,46	0,06	0,909

4. Conclusões

Este trabalho foi realizado para se verificar o efeito cumulativo e seqüencial no processo de lixiviação dos corpos cerâmicos sintetizados com metais tóxicos (Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, Mn e Co), por meio de estudo de cinética de lixiviação. Este estudo foi realizado por dois métodos: o primeiro, denominado “ciclo intermitente”, foi realizado com renovação do agente lixiviante a cada ciclo de 24 horas, e o segundo, denominado “ciclo contínuo”, foi realizado sem troca do meio lixiviante (com aumento do tempo de lixiviação e considerando cada 24 horas um ciclo). Foram realizadas análises até o trigésimo ciclo.

Os resultados mostraram que, para os metais estudados, em geral, no primeiro ciclo ocorre o ataque mais intenso pelo meio lixiviante, à exceção do Co. Em geral, o teor acumulado de metal lixiviado aumenta com o aumento do número de ciclos para todos os metais estudados, mas algumas amostras contendo óxidos de Cr, Pb e Zn apresentaram diminuição do teor de metal lixiviado após um determinado número de ciclos. Em decorrência do aumento do teor de metal lixiviado com o número de ciclos, observou-se que as amostras, cujo resultado de lixiviação convencional (um ciclo) foi abaixo, porém próximo, ao do limite máximo permitido, apresentaram teores acumulados de metal lixiviado maiores do que os respectivos limites no terceiro ciclo de lixiviação. Os resultados mostraram que a cinética de lixiviação é complexa, tendo sido observadas tanto correlações lineares quanto logarítmicas dos resultados. Entretanto, os resultados também mostraram que a cinética de lixiviação é mais lenta em massas sinterizadas em temperaturas mais elevadas, o que

mostra que a estabilização dos metais na massa cerâmica por longos tempos é favorecida pelas temperaturas elevadas de queimas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Secretaria da Ciência, Tecnologia, Desenvolvimento Econômico e Turismo do Estado de São Paulo – SCTDET-SP pelo financiamento para a realização desta pesquisa (Proc. SCTDE nº 123/01). Os autores agradecem também à colaboração de Debora Corvello e Gláucio I. Horita, nas etapas de preparação de amostras e lixiviação, e Rosana A. Hoshino, pelas análises químicas.

Referências

1. Yoshimura, H. N.; Camargo, A. C.; Portela, J. C. S. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 2: Lixiviação. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n. 4, p. 35-40, jul./ago. 2005.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Lixiviação de resíduos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1987. 10 p.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 1987. 63 p.
4. BRASIL. Decreto nº. 8.468 de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio-ambiente. **Lex**: Legislação Estadual, São Paulo, p. 460-505, 1976.
5. Camargo, A. C.; Yoshimura, H. N.; Portela, J. C. S. Adição de metais tóxicos a massas cerâmicas e avaliação de sua estabilidade frente a agente lixiviante. Parte 1: Avaliação das características físicas. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 39-46, mar./abr. 2005.