

# Análise da estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cimento Portland e de cerâmica vermelha para a utilização na construção civil

*Analysis of stabilization by solidification of phosphatization sludge in Portland cement and red ceramic for use in the construction industry*

Feliciane Andrade Brehm  
Marlova Piva Kulakowski  
Daiane Calheiro Evaldt  
Carlos Alberto Mendes Moraes  
Andrea Brasco Pampanelli

**Feliciane Andrade Brehm**  
Programa de Pós-graduações em  
Engenharia Civil  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos  
Avenida Unisinos, 950, Cristo Rei  
São Leopoldo - RS - Brasil  
CEP 93022-000  
Tel.: (51) 3591-1224  
E-mail: felicianeb@unisinos.br

**Marlova Piva Kulakowski**  
Programa de Pós-graduações em  
Engenharia Civil  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos  
E-mail: marlovak@unisinos.br

**Daiane Calheiro Evaldt**  
NucMat  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos  
Tel.: (51) 3591-1122 Ramal 1701  
E-mail: dcalheiro@unisinos.br

**Carlos Alberto Mendes Moraes**  
Programa de Pós-graduações em  
Engenharia Civil  
Universidade do Vale do Rio dos Sinos  
E-mail: cmoraes@unisinos.br

**Andrea Brasco Pampanelli**  
GKN do Brasil LTDA.  
Joaquim Silveira, 557, São Sebastião  
Porto Alegre - RS - Brasil  
CEP 91060-320  
Tel.: (51) 3349-9376 Ramal 2376  
E-mail:  
andrea.pampanelli@gkndriveline.com

Recebido em 09/05/12  
Aceito em 12/03/13

## Resumo

O lodo de fosfatização gerado no tratamento de efluentes do processo de revestimento fosfático de aço é um resíduo sólido Classe IIA – Não Inerte, geralmente disposto em aterro industrial. Uma alternativa para o tratamento de resíduos é a estabilização por solidificação em matrizes cerâmicas e à base de cimento Portland. Isto permite a reciclagem do resíduo como matéria-prima para a construção civil, diminui os custos de tratamento e disposição final e reduz áreas de aterros. O presente estudo tem como objetivo verificar a estabilização por solidificação de lodo de fosfatização em matrizes de cerâmica vermelha, empregada na produção de blocos cerâmicos de alvenaria, e em concretos de cimento Portland. Foram realizadas caracterizações dos materiais envolvidos e ensaios de lixiviação e solubilização das matrizes estudadas com e sem a incorporação do lodo. Os resultados indicam que há uma tendência à estabilização por solidificação dos parâmetros avaliados tanto na matriz cerâmica quanto na matriz de cimento Portland.

**Palavras-chave:** Lodo de fosfatização. Estabilização por solidificação. Reciclagem. Cerâmica vermelha. Cimento Portland.

## Abstract

*Phosphatization sludge is a solid waste generated by the treatment of effluents from the steel recovering process via phosphatization. It is classified as Class IIA – Non Inert and it is usually disposed of in industrial landfills. A waste treatment alternative is the stabilization by solidification in ceramic and Portland cement matrices. It allows the recycling of the waste as a raw material for the construction industry, reduces the cost of treatment and final disposal, and reduces landfill areas. The aim of this study is to determine the stabilization by solidification of phosphatization sludge in red ceramic matrices, used in the production of masonry ceramic blocks, and in Portland cement concrete. The materials used were characterized and the matrices with and without sludge were evaluated by leaching and solubilization analysis. The results indicate that there is a trend of both matrices to stabilization by solidification of the parameters investigated.*

**Keywords:** Phosphatization sludge. Stabilization by solidification. Recycling. Red ceramic. Portland cement.

## Introdução

A indústria metalomecânica vem sendo cada vez mais pressionada a atender às exigências da legislação ambiental no sentido de controlar a geração de resíduos e dar-lhes uma destinação adequada. A minimização da geração dos resíduos é uma meta cada vez mais presente nas indústrias, a partir do emprego de melhorias no processo produtivo e da investigação de alternativas ao método tradicional de disposição em aterros industriais.

A estabilização/solidificação (E/S) de resíduos sólidos é uma técnica empregada para o tratamento e disposição destes e consiste em imobilizar o resíduo dentro de uma matriz solidificada, com grande integridade estrutural, que garanta que o resíduo permaneça fixo mecanicamente em sua microestrutura, podendo ou não ocorrer uma interação química (PINTO, 2005). A matriz deve apresentar boa resistência mecânica, estabilidade química e física, e boa resistência a temperaturas elevadas (CASTRO, 2010).

No processo E/S comumente emprega-se um fixador (aglomerante) como agente solidificante, por exemplo, cimento Portland, cal, asfalto, polímero, cimento-polímero, cinza volante e escória de alto forno granulada. Entre os aglomerantes citados, o mais empregado é o cimento Portland, pois as reações químicas são ativadas somente pela água (reações de hidratação), ocorrendo à temperatura ambiente, e seu endurecimento (pega), que leva à formação de uma microestrutura sólida, ocorre em algumas horas. A capacidade de fixação de uma matriz de cimento Portland e a durabilidade do método de encapsulamento, assim como ocorre no concreto de cimento Portland, depende da quantidade de água empregada, pois esta é um dos determinantes da estrutura de poros dessa matriz. Outros fatores que influenciam na fixação podem ser a quantidade de resíduo a ser adicionado ao cimento/concreto, o tipo de cimento empregado e as condições ambientais ao qual o material solidificado é exposto, entre outros fatores.

Uma alternativa como matriz para E/S é a cerâmica vermelha, estudada por Herek *et al.* (2005), como agente fixador no encapsulamento de resíduos. A matéria-prima para a cerâmica vermelha é uma composição de argilominerais, que são sinterizados em temperaturas médias na ordem de 800 a 1.100 °C. A qualidade dessa matriz como agente fixador dependerá da própria qualidade da cerâmica, que, entre outros fatores, depende da composição da argila, da velocidade de perda de água na secagem, da temperatura de queima, da taxa de aquecimento do forno, do

patamar de temperatura máxima, do tempo de permanência no patamar máximo, da velocidade de resfriamento, além da uniformidade da temperatura dentro do forno (KAZMIERCZAK, 2010). Esses fatores determinarão a qualidade da microestrutura do material e seu grau de fragilidade. Por exemplo, uma secagem não uniforme, em função de uma rápida perda de água, pode acarretar em fissuras; baixas temperaturas de queima podem gerar uma matriz mais porosa, com baixa capacidade de fixação do resíduo.

O setor da construção civil, na produção de edificações e obras de infraestrutura, consome grandes volumes de recursos naturais e energia. Entre os materiais mais consumidos pelo setor encontram-se o cimento e a cerâmica vermelha. Em 2010, conforme o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SINDICATO..., 2011), o consumo nacional de cimento foi de 60 mil toneladas, representando um consumo *per capita* de 310 kg/hab/ano. No segmento da cerâmica vermelha o consumo de argila é na ordem de 10,3 milhões de toneladas ao mês, e o consumo *per capita* de blocos e telhas é em torno de 396 pç/hab/ano (ASSOCIAÇÃO..., 2012).

A reciclagem de resíduos em materiais de construção civil traz vários benefícios ambientais, entre eles a destinação final por meio da estabilização/solidificação e a diminuição do consumo de recursos naturais não renováveis. Em alguns casos pode-se, inclusive, melhorar o desempenho dos materiais com a incorporação do resíduo.

O lodo de fosfatização (LF) é um resíduo sólido gerado pela indústria metalomecânica durante o tratamento de efluentes oriundos do processo de revestimento do aço por fosfatização. O efluente, em um processo contínuo, é destinado a um decantador do tipo lamelar, onde é realizado um tratamento físico-químico convencional, gerando o lodo de fosfatização. Em alguns casos, o encaminhamento é a destinação aos aterros industriais ou o tratamento através do processo de troca iônica (NISHIMO, 1994).

Algumas alternativas de reciclagem de lodos gerados durante o processo de tratamento de efluentes vêm sendo estudadas, tais como aplicação na agricultura (BOTERO *et al.*, 2009); adição para a produção de clínquer de cimento Portland (PAIVA, 2007); como adição em concretos de cimento Portland (HOPPEN *et al.*, 2006); e na fabricação de blocos cerâmicos (MACÊDO *et al.*, 2011; SALES; CORDEIRO;

SOUZA, 2004; HEREK *et al.*, 2005; GIFFONI; LANGE, 2005).

Com vistas à obtenção de indicadores para viabilizar a reciclagem do LF em materiais de construção civil, o principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de matrizes de cerâmica vermelha e de cimento Portland em estabilizar/solidificar o resíduo. Para tanto, é comparada a avaliação ambiental do LF com a avaliação ambiental das matrizes com e sem resíduo incorporado. Paralelamente, com base nos dados apresentados, é levantado um questionamento quanto à atual classificação ambiental dos resíduos de construção civil.

## Programa experimental

### Amostragem do lodo de fosfatização

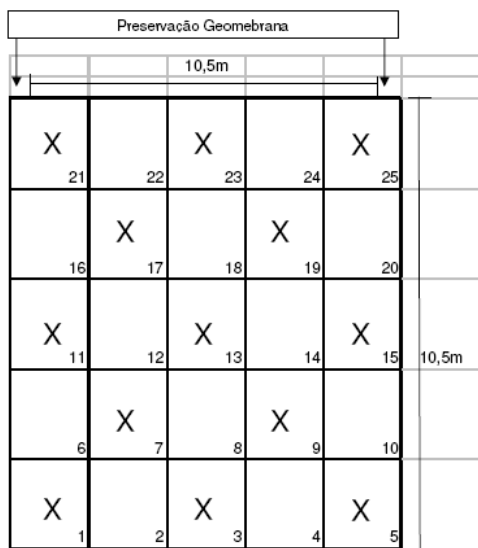
O lodo de fosfatização foi coletado no Aterro de Resíduos Industriais Próprio (Arip) da empresa geradora, em uma área de 10,5 m x 10,5 m, afastada das bordas da célula, a fim de garantir a integridade da geomembrana que o impermeabiliza. A representatividade da amostra foi garantida dividindo-se a área em quadrantes, e frações de amostra foram retiradas de forma alternada, conforme marcado no croqui da Figura 1a. A Figura 1b apresenta a demarcação dos quadrantes no Arip.

Utilizou-se um trado para a amostragem do resíduo, garantindo uma coleta uniforme na profundidade total, intermediária e superficial do aterro (Figura 2). O material coletado foi disposto em uma lona, misturado e homogeneizado, formando um único volume de amostra. A redução homogênea até o volume necessário, para conduzir os estudos em laboratório, foi realizada pelo método de quarteamento, de acordo com a norma NBR 10007 (ABNT, 2004b).

Na época em que foi realizada a coleta das amostras, o LF já vinha sendo depositado no Arip por um período de 7 anos. Foi observado que a coloração da amostra modifica-se ao longo do tempo. O lodo recém-gerado possui uma coloração escura e, em poucos dias, torna-se alaranjada, o que é indicativo da ocorrência da oxidação dos compostos de ferro presentes nele. A amostra coletada e empregada neste estudo apresentava a cor alaranjada (Figura 2), sendo um indicativo de que os compostos ferrosos presentes no resíduo apresentavam-se em sua forma mais estável.

### Matriz de cerâmica vermelha

A argila, em geral, possui um diâmetro de partículas menor do que 2  $\mu\text{m}$ , conseqüentemente apresenta uma grande área de superfície específica (ASE), aumentando de forma acentuada sua reatividade (MEURER, 2004).



(a) Croqui dos pontos amostrados



(b) Demarcação dos quadrantes no aterro

Figura 1 - Pontos de coleta de amostras na célula do ARIP



Figura 2 - Coleta de amostras com trado

As partículas coloidais das argilas silicatadas, denominadas micelas (microcélulas), possuem, em geral, carga negativa. Por conseguinte, cada cristal do coloide atrai íons com carga positiva (por exemplo,  $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), o que ocasiona aquilo que é conhecido como dupla camada iônica (MCBRIDE, 1994). Assim, uma partícula de argila pode ser acompanhada por cátions, que são adsorvidos ou retidos pelas partículas de superfície. Dessa forma, a hipótese de que esse tipo de matriz possa encapsular uma parcela significativa dos cátions presentes no lodo levou à adoção da cerâmica vermelha como uma das matrizes a ser estudadas para o encapsulamento do LF.

A argila foi obtida em uma olaria de Porto Alegre, RS. Para garantir que o material empregado fosse o mesmo usado na produção de blocos cerâmicos, optou-se por coletar material extrudado em forma de blocos de seis furos submetidos apenas ao processo de secagem ao ar (blocos “crus”). Os blocos “crus” foram moídos até uma granulometria passante em peneira, com uma abertura de malha de 2,38 mm.

Na produção de cerâmica com LF foi empregado o teor de resíduo, seco ao ar e moído, igual a 2,5% em relação à massa de argila. Determinou-se a quantidade mínima de água necessária para atingir o limite de plasticidade das argilas com e sem adição de LF. As misturas de materiais foram realizadas em um misturador de eixo horizontal, e, para a completa homogeneização, as amostras foram submetidas a uma laminadora. Os corpos de prova foram conformados por extrusão e secos em estufa a 110 °C, por 24 h, para perda da água livre.

A queima foi realizada em forno do tipo mufla. As temperaturas utilizadas foram de 850 e 950 °C, com taxa de aquecimento de 150 °C/h e patamar de 12 h. Para cada um dos tipos de amostras cerâmicas foram empregados três blocos, cominuídos na granulometria especificada pelo método de lixiviação, homogeneizados e quarteados para a adequação do tamanho da amostra ao experimento, conforme a NBR 10005 (ABNT, 2004c).

### Matriz de cimento portland

Para a execução do estudo em concreto empregou-se um cimento Portland de alta resistência inicial CP-V-ARI, da marca Cauê, atendendo às exigências da norma NBR 5733 (ABNT, 1991a). Adotou-se esse tipo de cimento porque possui 95% de clínquer, o que pode garantir uma alta eficiência de estabilização. Os principais minerais do clínquer de cimento Portland e as quantidades típicas são (HEWLETT, 2004):

- (a) alita ou silicato tricálcico -  $(CaO)_3SiO_2$  - em teores de 45% a 75%;
- (b) belita ou silicato dicálcico -  $(CaO)_2SiO_2$  - em teores de 7% a 35%;
- (c) celita ou aluminato tricálcico  $(CaO)_3Al_2O_3$  - em teores de 0% a 13%; e
- (d) brownmerita ou ferroaluminato tetracálcico -  $(CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3$  - em teores de 0% a 18%.

A caracterização química, física e mecânica do cimento empregado é apresentada na Tabela 1.

A NBR 5733 (ABNT, 1991a) estabelece como um dos parâmetros físicos para o cimento CP-V-ARI o limite de 6% em massa de material retido na peneira 0,075 mm, conforme método da NBR 11579 (ABNT, 1991b). Para que apresentasse uma finura próxima ao do cimento, o LF foi seco em estufa a uma temperatura de 110 °C por 24 h, moído em moinho de bolas e peneirado na peneira 0,075 mm. Apenas a fração passante na peneira foi empregada. Adotou-se o teor de 2,5% de adição de LF em relação à massa de cimento.

Na produção de concreto foi utilizada areia quartzosa, como agregado miúdo, com dimensão máxima característica, módulo de finura e massa específica de 4,8 mm, 2,79 e 2,49 g/cm<sup>3</sup> respectivamente. Como agregado graúdo foi utilizada brita basáltica com dimensão máxima característica de 25 mm, módulo de finura de 7,33 e massa específica de 2,78 g/cm<sup>3</sup>. No concreto-referência empregou-se um proporcionamento em massa de cimento:areia:brita de 1:2,12:2,88, resultando num teor de argamassa  $\alpha$  igual a 52%.

A consistência foi preestabelecida para um abatimento de (80+/-10) mm. A relação água/cimento obtida para o concreto referência foi de 0,52, e para o concreto com LF, foi de 0,48, obtendo-se um abatimento de 70 mm e 85 mm respectivamente. Uma possível explicação para a menor demanda de água no concreto com LF pode ser a presença de surfactantes no resíduo, o que pode alterar a tensão superficial das partículas e diminuir o atrito entre elas.

As amostras de concreto para as análises de lixiviação e solubilização foram obtidas a partir da cominuição de corpos de prova cilíndricos, adequando-se à granulometria determinada pela NBR 10005 (ABNT, 2004c). Foram britados 3 corpos de prova com diâmetro de 100 mm e altura de 200 mm, e após a cominuição as amostras foram homogeneizadas e reduzidas, conforme método de quarteamento previsto na norma de amostragem de resíduos sólidos (NBR 10007 (ABNT, 2004b)).

Tabela 1 - Caracterização química, física e mecânica do CP-V-ARI

Parâmetros químicos	Unid.	Método	Limite	Resultado
Perda ao fogo	%	NBR NM 18	≤ 4,5	2,46
Resíduo insolúvel	%	NBR NM 15	≤ 1,0	0,56
SiO <sub>2</sub>	%	NBR NM 11-2	-----	19,67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	NBR NM 11-2	-----	5,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	NBR NM 11-2	-----	2,62
CaO total	%	NBR NM 11-2	-----	64,02
MgO	%	NBR NM 11-2	≤ 6,5	1,38
SO <sub>3</sub>	%	NBR NM 11-2	≤ 3,5	3,11
K <sub>2</sub> O	%	NBR NM 17	-----	0,84
Na <sub>2</sub> O	%	NBR NM 17	-----	0,03
CaO livre	%	NBR NM 13	-----	1,48
Silicato tricálcico (alita)	%	-----	-----	64,24
Silicato dicálcico (belita)	%	-----	-----	7,82
Aluminato tricálcico (celita)	%	-----	-----	7,37
Ferroaluminato tetracálcico (brownmerita)	%	-----	-----	9,10
<b>Parâmetros físicos</b>				
Massa retida na # 200	%	NBR 11579	≤ 6,0	0,2
Massa retida na # 325	%	NBR 9202	≤ 6,0	1,2
Área específica	cm <sup>2</sup> /g	NBR NM 76	≥ 3000	4894
Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	NBR NM 23	-----	3,12
Tempo de início de pega	hh:mm	NBR NM 65	≥ 01:00	3:05
Tempo de fim de pega	hh:mm	NBR NM 65	≤ 12:00	4:05
<b>Parâmetros mecânicos – Resist. à compressão</b>				
Idade 1 dia	MPa	NBR 7215	≥ 14	29,7
Idade 3 dias	MPa	NBR 7215	≥ 24	42,2
Idade 7 dias	MPa	NBR 7215	≥ 34	47,9
Idade 28 dias	MPa	NBR 7215	-----	54,6

Fonte: Cauê Cimentos (2007).

## Análise química elementar do lodo de fosfatização

As análises foram realizadas num espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), marca Spectro, modelo Spectroflame. O processo de digestão da amostra foi realizado com a adição de 20 mL de água régia recém-preparada, em chapa elétrica, à temperatura de 200 °C, por um período de 1,5 h.

## Análise das fases cristalinas

As determinações das fases cristalinas foram realizadas em amostras de LF e de argila e conduzidas em um difratômetro Siemens D5000. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se uma fonte de  $\text{CuK}\alpha$ , cujas medições foram de 2° a 140°, passo de 0,05 e tempo de 1 s em cada passo. As amostras foram moídas em gral de ágata, para que todos os grãos estivessem numa granulometria abaixo de 44  $\mu\text{m}$ .

## Avaliação ambiental

A avaliação ambiental do LF, das cerâmicas e dos concretos foi realizada segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004a). O procedimento para a obtenção dos extratos lixiviados foi realizado segundo a NBR 10005 (ABNT, 2004c). Os extratos solubilizados foram obtidos segundo procedimento da NBR 10006 (ABNT, 2004d).

## Resultados e discussões

### Análise química elementar do lodo de fosfatização

A composição química elementar do LF encontra-se listada na Tabela 2. Os elementos que se apresentam em maior quantidade no LF são, em ordem crescente, Mo, Sr, Cu, K, Na, Cr, Ni, Mn, Al, P, Zn, S e Fe. A presença de Al e Fe pode ser um indicativo de que o resíduo é um material próprio para ser empregado em cerâmica vermelha, pois são elementos encontrados na composição típica de uma argila para essa finalidade (KAZMIERCZAK, 2010). A presença de ferro nas argilas lhes confere a coloração avermelhada, mesma coloração apresentada pelo LF. Esse fato pode contribuir para a melhor aceitação, por parte dos fabricantes, da incorporação desse resíduo nas cerâmicas como matéria-prima.

Os elementos Al e Fe também são encontrados no cimento Portland, o primeiro em quantidade significativa, o que poderia tornar a inserção do LF em concreto compatível com a matriz de E/S. Contudo, o Zn, em certas quantidades, pode afetar o tempo de pega das matrizes de cimento Portland, o que poderia inviabilizar tecnicamente o emprego do LF no concreto.

### Análise das fases cristalinas do lodo de fosfatização

O difratograma de raios X (Figura 3) apresenta poucos picos cristalinos bem definidos, característica de uma amostra que apresenta amorfismo.

Tabela 2 - Caracterização química via ICP-AES do LF

Parâmetros	Unidade	LF
Alumínio	mg/g	4,890
Cromo	mg/g	0,526
Manganês	mg/g	1,351
Níquel	mg/g	0,659
Cobre	mg/g	0,123
Estrôncio	mg/g	0,116
Molibdênio	mg/g	<0,012
Sódio	mg/g	0,518
Enxofre	mg/g	22,575
Potássio	mg/g	0,163
Zinco	mg/g	6,235
Fósforo	mg/g	4,861
Ferro	mg/g	245,3



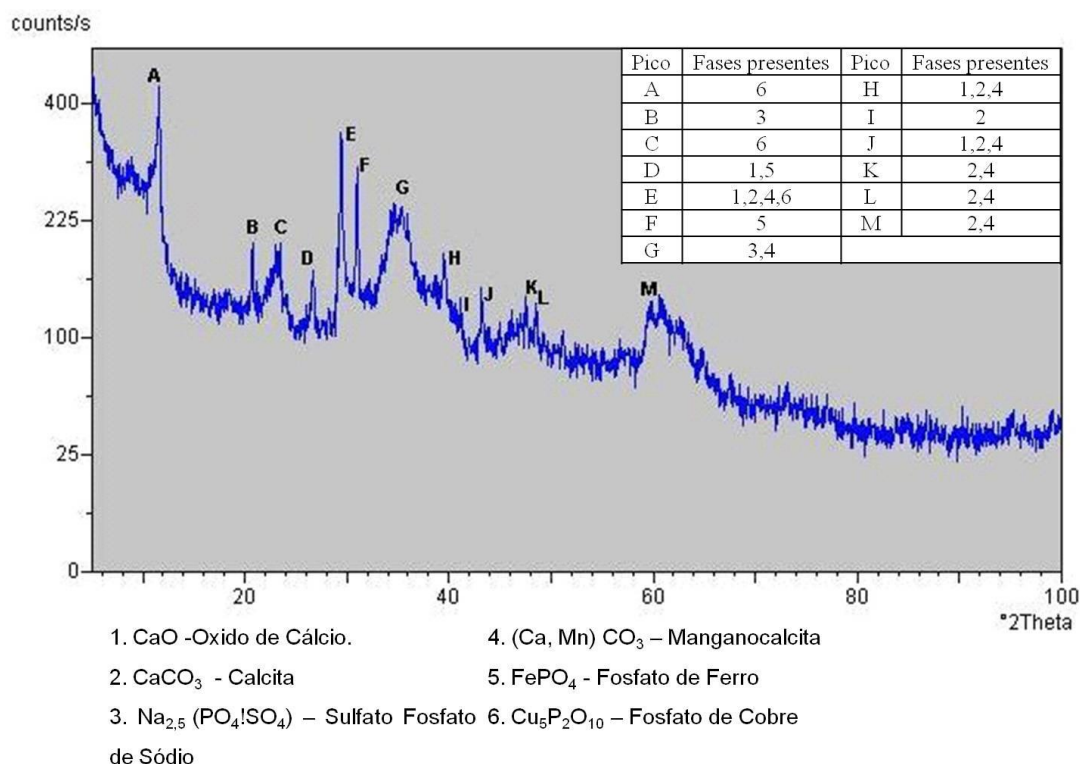


Figura 3 - Difratograma de raios X do LF

As fases cristalinas encontradas na amostra de lodo de fosfatização são CaO, CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2,5</sub>(PO<sub>4</sub>)SO<sub>4</sub>, (Ca,Mn)CO<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub> e Cu<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. Cabe salientar que o amorfismo apresentado pela amostra dificulta a identificação das fases por essa técnica analítica. Esperava-se também identificar fases contendo Zn e Al, em virtude da detecção desses elementos na análise química. Provavelmente as fases que contenham esses elementos não foram encontradas por apresentarem um arranjo cristalino não definido.

### Análise das fases cristalinas da argila

Na Figura 4 é possível verificar as fases cristalinas identificadas na argila empregada neste estudo. Foram identificados picos de cristais de quartzo (SiO<sub>2</sub>), fosfato de alumínio (AlPO<sub>4</sub>), ilita (K(Al<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>) e wolastonita (CaSiO<sub>3</sub>).

O argilomineral identificado na amostra pertence ao grupo da ilita, ou mica hidratada, que apresenta organização estrutural do tipo 2:1 (MEURER, 2004), caracterizando uma argila não expansiva, com menor capacidade de adsorção. As unidades cristalográficas (camadas) desses minerais são

caracterizadas por uma lâmina octaédrica intercalada no permeio de duas lâminas tetraédricas. A deficiência de carga positiva na camada de tetraedro conduz à existência de excesso de cargas negativas, que são neutralizadas geralmente por íons de K, fortemente retidos entre duas unidades. Essas ligações diminuem intensamente a expansão do material quando sujeito à hidratação, o que pode garantir estabilidade da matriz, assegurando a E/S dos metais do LF.

Os demais minerais identificados pouco contribuem para a adsorção no processo E/S, no entanto são importantes na formação e estabilidade da microestrutura da matriz cerâmica.

### Avaliação ambiental

Os resultados obtidos para os extratos lixiviados encontram-se na Tabela 3, em que é possível observar que nenhuma das amostras estudadas apresentou lixiviação acima dos limites permitidos pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004a), o que não as caracteriza como resíduos sólidos Classe I – Perigosos.

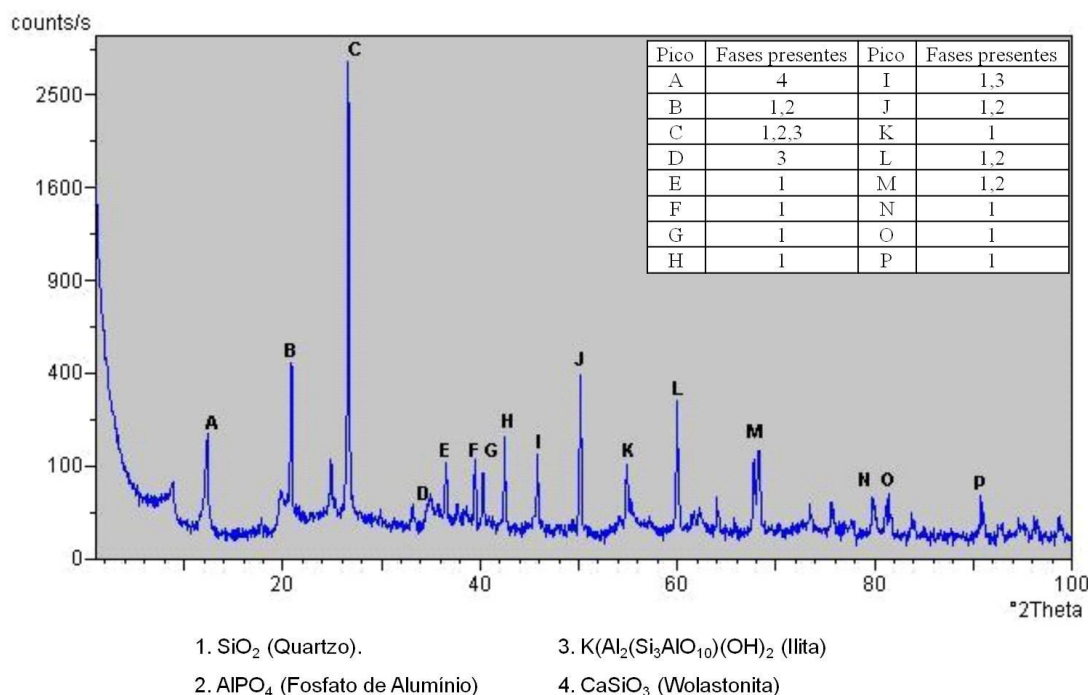


Figura 4 - Difratoograma de raios X da argila

Tabela 3 - Resultados encontrados para os extratos lixiviados

Parâmetro	LF	Cerâmica		Concreto		Limites		Norma*
		Referência	Com LF (850°C)	Com LF (950°C)	Referência	Com LF	Deteccão da técnica	
Arsênio (µg/L)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	1,5	5,0
Bário (mg/L)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	70
Cádmio (mg/L)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,5
Chumbo (mg/L)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,295	0,295	0,005	1,0
Cromo total (mg/L)	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,003	5,0
Mercurio (µg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	0,1
Prata (mg/L)	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	0,0015	5,0
Fluoreto (mg/L)	0,88	0,095	0,083	0,078	0,01	0,02	zero	150
Selênio (µg/L)	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	2,0	1,0

Nota: \*NBR 10004 (ABNT, 2004a).

Deve ser observado que no extrato lixiviado das amostras de concreto-referência e com LF foi detectada a presença de Pb com teor abaixo do limite estabelecido na NBR 10004 (ABNT, 2004a). Esse elemento não é encontrado normalmente na composição química dos cimentos comerciais. As análises químicas dos cimentos, tanto aquelas feitas pelos fabricantes quanto aquelas realizadas em pesquisas diversas, geralmente são realizadas por fluorescência de raios X, e entre os maiores óxidos que constituem os padrões de análises não há a presença de óxido de chumbo (KUNAL; SIDDIQUE; RAJOR, 2012). No entanto, é possível verificar a presença de Pb em extratos lixiviados da poeira de fornos de

cimento (KUNAL; SIDDIQUE; RAJOR, 2012), o que pode ser um indicativo de contaminação por Pb no processo produtivo.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para os extratos solubilizados. A partir da análise dos resultados, observa-se que o lodo de fosfatização solubilizou ferro, manganês, dureza, sulfatos e surfactantes acima dos limites permitidos pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004a), sendo classificado como um resíduo sólido Classe IIA – Não Inerte, o que comprova a necessidade de verificar seu encapsulamento em matrizes que, preferencialmente, possam ser aplicadas no setor produtivo, neste caso, da construção civil.



Tabela 4 - Resultados encontrados para os extratos solubilizados

Parâmetro	LF	Cerâmica			Concreto		Limites	
		Referência (850°C)	Com LF (850°C)	Com LF (950°C)	Referência	Com LF	Deteção da técnica	Norma*
Alumínio (mg/L)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,2	0,2
Arsênio (µg/L)	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5	1,5	0,01
Bário (mg/L)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	0,7
Cádmio (mg/L)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,005
Sódio (mg/L)	66,36	1,215	5,075	3,025	14,01	14,05	0,01	200
Cobre (mg/L)	0,028	0,065	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	0,0015	2,0
Zinco (mg/L)	1,348	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015	0,017	0,025	0,0015	5,0
Chumbo (mg/L)	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,01
Cromo total (mg/L)	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	0,003	0,05
Ferro (mg/L)	0,714	0,376	0,602	0,528	0,421	0,417	0,03	0,3
Manganês (mg/L)	2,23	< 0,0015	0,023	0,031	< 0,0015	< 0,0015	0,0015	0,1
Mercúrio (µg/L)	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,05	0,001
Fenol (mg/L)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,001	0,01
Dureza (mg/L)	976,21	6	221	450	0,117	0,096	zero	500,0
Nitrato (mg/L)	0,206	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,0003	< 0,0003	0,04	10,0
Cianeto (mg/L)	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003	4,712	3,917	0,0003	0,07
Sulfato (mg/L)	1516,2	1117,8	226,42	202,2	0,224	0,061	1,0	400,0
Surfactantes (mg/L)	2,41	0,102	0,265	0,265	78,69	64,51	0,01	0,5
Cloreto (mg/L)	18,16	4,7	7,35	6,68	0,01	0,01	Zero	250,0
Fluoreto (mg/L)	0,63	0,081	0,056	0,065	< 0,0015	< 0,0015	Zero	1,5

Nota: \*NBR 10004 (ABNT, 2004a).

A cerâmica-referência, sem LF, solubilizou os compostos ferro e sulfato acima dos limites permitidos pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004a), e, desta forma, os resíduos gerados a partir desse material também são classificados como resíduo sólido Classe IIA – Não Inerte.

Na análise dos resultados obtidos para as cerâmicas com LF, tanto na temperatura de queima de 850 °C quanto na de 950 °C, verifica-se que ocorre a solubilização de ferro. No entanto, é possível afirmar que há uma tendência à estabilização desse elemento na matriz cerâmica queimada a 950 °C, pois o teor de ferro é menor do que o encontrado no extrato solubilizado da cerâmica queimada a 850 °C. A principal explicação para esse comportamento pode ser a menor porosidade encontrada em amostras queimadas em maiores temperaturas (HEREK *et al.*, 2005).

Observando-se os resultados obtidos na análise do extrato solubilizado das amostras de concreto, é possível afirmar que o ferro também foi solubilizado em teores acima dos limites de norma. Salienta-se que o cimento contém em sua composição óxido de ferro na ordem de 2,3% (Tabela 1). A caracterização ambiental dos concretos estudados também os classifica como Resíduo Sólido Classe IIA – Não Inerte.

Apenas nos concretos foi solubilizado cianeto acima do limite de norma, tanto para o concreto de

referência quanto para o concreto com LF. Este é um parâmetro que merece uma investigação mais detalhada. No entanto, a hipótese para a presença de cianeto no concreto pode ser vinculada à produção de cimento. Em algumas cimenteiras vem sendo realizado o coprocessamento de resíduos com cianeto (GOMES *et al.*, 2005), que poderia ser a fonte desse composto no cimento.

Na análise de sulfatos, os resultados obtidos para o extrato solubilizado no resíduo e na cerâmica sem lodo também retornam valores acima dos limites admissíveis. No entanto, quando são analisadas as cerâmicas que incorporaram o LF, observa-se uma redução de sulfato no extrato solubilizado para níveis inferiores aos admitidos em norma. Uma possível explicação é a mesma apontada anteriormente para os íons K, ou seja, pode ser a interação dos compostos do LF com os compostos da argila que, com a calcinação, formam uma estrutura capaz de imobilizar os sulfatos. No caso dos concretos com LF, a tendência é a de que os sulfatos do resíduo se combinem com os aluminatos oriundos da hidratação do cimento.

A Resolução Conama 307 (BRASIL, 2002) versa sobre resíduos da construção civil (RCC), mais conhecidos como resíduos de construção e demolição (RCD), e estabelece uma classificação própria para eles. Conforme esse documento, os resíduos de cerâmicas, de concreto, argamassa e escavações são classificados como Classe A, que

“são os resíduos reutilizáveis como agregados”. Quando esses resíduos não são reciclados como agregados, o destino é área de aterro de resíduos da construção civil, para utilização ou reciclagem futura. Os resíduos Classe A são materiais de origem mineral (inorgânica), o que faz supor que, quando da proposição da classificação na referida resolução, não haveria problemas em dispô-los diretamente no solo. No entanto, os resultados de Fe obtidos nos extratos lixiviados das cerâmicas e dos concretos, e de sulfatos nas cerâmicas, acima dos limites de norma, indicam que existe um equívoco no gerenciamento desses resíduos, pois as decisões para a classificação deles parecem não estar consubstanciadas em uma caracterização química e ambiental adequada, conforme as normas vigentes. Ou, por outro lado, talvez devam ser feitas revisões quanto aos parâmetros para classificação ambiental desses resíduos.

Quanto aos compostos surfactantes, os resultados foram coerentes, uma vez que a amostra de cerâmica-referência apresentou valores inferiores aos encontrados para os corpos de prova cerâmicos com adição de LF, em ambas as temperaturas de queima. No entanto, a presença de surfactantes é elevada nos extratos solubilizados das amostras de concreto, muito acima do teor presente no resíduo. Uma possível explicação para esse comportamento pode residir na contaminação das amostras com o material empregado como desmoldante nas formas de concreto (óleo lubrificante mineral para automóveis).

Analisando-se o comportamento do elemento sódio no extrato solubilizado, é possível verificar que ele é estabilizado, tanto na matriz cerâmica como na matriz de cimento Portland. Esta estabilização pode estar associada a uma reação do tipo álcali-sílica (WANG; GILLOTT, 1991), em que o grupo silanol (SiOH) presente na sílica é atacado pelos álcalis, ocorrendo a associação do Na aos íons H<sup>+</sup>, encapsulando-o.

Os elementos Cu, Zn, Fe e Mn também foram encapsulados nas duas matrizes utilizadas neste estudo. Esse comportamento pode ser explicado devido à capacidade dos minerais silicatados (presentes na argila e no cimento) em adsorver metais presentes em águas residuárias (SANCHEZ; AYUSO; BLAS, 1999). O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro dureza, atribuído principalmente aos cátions Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, e para o parâmetro sulfato. A E/S observada para o sulfato pode ser explicada em analogia ao comportamento desses íons no solo, no qual, segundo Sanchez, Ayuso e Blas (1999), a presença de óxidos de alumínio e ferro intensifica a adsorção deles. Havendo na composição da cerâmica vermelha e do cimento Portland óxidos

de alumínio e ferro, é possível esperar o mesmo comportamento observado no solo.

O cianeto foi solubilizado nas amostras de matriz de cimento Portland, referência e com LF, em teores abaixo do limite estabelecido pela norma NBR 10004 (ABNT, 2004a). Esse ânion não é encontrado normalmente nas caracterizações químicas do cimento (KUNAL; SIDDIQUE; RAJOR, 2012), e a origem do cianeto deve ser mais bem investigada.

Foram obtidas concentrações significativas de íons cloreto no extrato lixiviado do LF, assim como nas amostras de argila, sendo que há um aumento da concentração de Cl<sup>-</sup> nas amostras de cerâmica com lodo em relação à amostra-referência, na ordem de 56% e 42%, para as cerâmicas queimadas a 850 °C e a 950 °C respectivamente. Já nas amostras de concreto, com e sem LF, as concentrações de Cl<sup>-</sup> no extrato solubilizado foram as mesmas. A menor concentração de íons cloreto detectada nos extratos solubilizados de concreto com LF pode ser explicada pelo fato de que esses íons combinam-se com os aluminatos de cálcio hidratados, produto da hidratação do cimento, formando cloroaluminatos de cálcio hidratados [Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]Cl• 2H<sub>2</sub>O – sal de Friedel (TAYLOR, 1997). O sal de Friedel é estável somente em pH acima de 12,5. A solução aquosa dos poros do concreto tem como característica pH altamente alcalino (12 a 14), o que justifica maior retenção de Cl<sup>-</sup> nesta matriz do que na matriz cerâmica, cujo pH é em torno de 7. No entanto, deve ser observado que em concreto armado não é desejável a presença de íons Cl<sup>-</sup> livres, uma vez que, em condições propícias, podem desencadear a corrosão do aço. Mesmo que o Cl<sup>-</sup> seja estabilizado na forma de sal de Friedel, este pode ser facilmente desestabilizado se eventualmente o concreto sofrer carbonatação, pois o pH de precipitação do CaCO<sub>3</sub> em temperatura ambiente é de 9,5.

## Conclusão

De maneira geral, a partir da análise dos resultados, observou-se que há uma tendência à E/S dos parâmetros avaliados tanto na matriz cerâmica quanto na matriz de cimento Portland.

A análise do extrato solubilizado do LF retornou limites acima dos limites estabelecidos em norma para os parâmetros Fe e Mn. O parâmetro Fe também foi detectado em teores acima do limite de norma nos extratos solubilizados das cerâmicas e concretos sem LF. Porém, tanto a matriz cerâmica quanto a matriz de cimento Portland encapsulam esses elementos, assim como os elementos Cu e Zn, uma vez que o extrato solubilizado das amostras das matrizes com LF apresenta teores

inferiores aos observados no extrato solubilizado do resíduo LF.

Assim, pode-se afirmar que ambientalmente é possível empregar o LF em materiais de construção civil, já que a caracterização ambiental dos resíduos de materiais de cerâmica vermelha e dos produzidos à base de cimento Portland, com incorporação de LF, não é alterada significativamente em relação aos resíduos dos materiais de referência, empregados corriqueiramente.

Adicionalmente aos objetivos propostos, deve-se destacar que a caracterização ambiental do concreto e do material cerâmico, com e sem LF, classifica-os como resíduo Sólido Classe IIA – Não Inerte, em função dos teores de Fe solubilizados nessas amostras, comentados anteriormente. Dessa forma, é importante destacar a necessidade, até então não realizada habitualmente, de caracterizar ambientalmente os materiais de construção civil, pois tanto as cerâmicas quanto os concretos e as argamassas à base de cimento Portland atualmente são classificados como resíduos Classe IIB – Inerte. Os dados apresentados neste artigo alertam para a necessidade de se promover uma discussão sobre as classificações estabelecidas na Resolução Conama 307 (BRASIL, 2002), bem como sobre os limites da norma NBR 10004 (ABNT, 2004a) quanto aos parâmetros vigentes de determinados elementos, como Fe e Al, em matérias-primas destinadas à indústria da construção civil.

Por fim, é preciso comentar que é de interesse que a busca de alternativas à disposição de resíduos Classe IIA em aterros leve em consideração não somente a E/S em matrizes para encapsulamento, mas também a possibilidade de empregá-los na produção de materiais, neste caso, da construção civil, viabilizando-os como coproduto. Dessa forma, além das análises ambientais das matrizes que incorporam resíduos, é desejável que o novo produto seja avaliado tecnicamente e que atinja no mínimo o desempenho do material de referência. A viabilidade da incorporação do LF em matrizes cerâmicas ou matrizes à base de cimento Portland depende de uma avaliação técnica em relação ao desempenho mecânico e de durabilidade dos materiais em estudo. Essas análises foram contempladas em outros estudos, resultando na produção em escala industrial de um bloco cerâmico com LF, Bioblock<sup>®</sup>, comercializado na região de Porto Alegre, RS, desde 2009 (BREHM *et al.*, 2008, 2010).

## Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólido. Rio de Janeiro, 2004c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004d.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: cimento portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11579**: cimento Portland: determinação da finura por meio da peneira 75 µm (nº 200): método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA. **Dados Oficiais**. Disponível em: <<http://www.anicer.com.br/index.asp?pg=institucional.asp&secao=3&categoria=60&subcategoria=0>>. Acesso em: 22 mar. 2012.
- BOTERO, W. G. *et al.* Caracterização de Lodo Gerado em Estações de Tratamento de Água: perspectivas de aplicação agrícola. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2018-2022, 2009.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 307, de 5 de julho de 2002, que estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, nº 136, de 17 de julho de 2002. Seção 1, p. 95-96.
- BREHM, F. A. *et al.* Avaliação da Aplicação de lodo de Fosfatização na Fabricação de Cerâmica Vermelha em Laboratório e na Indústria. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 65., Rio de Janeiro, 2010. **Anais...** Rio de Janeiro: ABM, 2010.
- BREHM, F. A. *et al.* Adição de Lodo de Fosfatização para Produção de Concreto: escala laboratorial. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 12., Fortaleza, 2008. **Anais...** Fortaleza: ANTAC, 2008.

- CASTRO, T. M. **Solidificação/Estabilização de Lodo Gerado no Tratamento de Efluente de Lavanderia Industrial Têxtil em Blocos Cerâmicos Acústicos e Seu Desempenho em Câmara Reverberante**. 86 f. Maringá, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana) – Escola de Engenharia, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- CAUÊ CIMENTOS. **Relatório Técnico de Controle da Produção de Cimento**: lote julho 2007. 2007. 2 p.
- GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C. A Utilização de Borra de Fosfato Como Matéria-Prima Alternativa Para a Fabricação de Tijolos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 128-13, abr./jun. 2005.
- GOMES, V. *et al.* Co-Processing at Cement Plant of Spent Potlining From the Aluminum Industry. In: CONFERENCE OF METALLURGISTS, Calgary, 2005. **Anais...** Calgary: METSOC, 2005.
- HEREK, L. C. S. *et al.* Estudo da Solidificação/Estabilização do Lodo da Indústria Têxtil em Material Cerâmico. **Revista Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 10, n. 4, p. 41-46, jul./ago. 2005.
- HEWLETT, P. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4<sup>th</sup> ed. London: Elsevier Science & Technology, 2004. 1066 p.
- HOPPEN, C. *et al.* Uso de Lodo de Estação de Tratamento de Água Centrifugado em Matriz de Concreto de Cimento Portland Para Reduzir o Impacto Ambiental. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 79-84, 2006.
- KAZMIERCZAK, C. S. Produtos de Cerâmica Vermelha. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2010. v. 1, cap. 18, p. 565-588.
- KUNAL, P.; SIDDIQUE, R.; RAJOR, A. Use of Cement Kiln Dust in Cement Concrete and Its Leachate Characteristics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 61, p. 59-68, apr. 2012.
- MACÊDO, A. M. *et al.* Comportamento de Blocos Cerâmicos Estruturais Produzidos a Partir da Mistura de Lama Vermelha e Argila. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 11, n. 4, p. 25-36, out./dez. 2011.
- MCBRIDE, M. B. **Environmental Chemistry of Soil**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.
- MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 281 p.
- NISHIMO, T. Recovery of Phosphoric Acid From Waste Phosphate Sludge by Dissolution Using Ion Exchange Resin. **Journal of Japan Society of Waste Management Experts**, v. 5, p. 202-208, 1994.
- PAIVA, S. N. **Compósito Cimento-Lodo de ETE de Indústria de Papel Para Aplicação na Construção Civil**. 111 f. São Paulo, 2007. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais com Opção em Tecnologia de Produtos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- PINTO, C. A. **Estudo da Estabilização Por Solidificação de Resíduos Contendo Metais Pesados**. 229 f. São Paulo, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- SALES, A.; CORDEIRO, J. S.; SOUZA, F. R. Estudo da Resistência à Compressão e da Absorção de Água em Concretos Produzidos Com a Adição Conjunta de Resíduos de Construção e Demolição e Lodos de Estação de Tratamento de Água. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 31-40, abr./jun. 2004.
- SANCHEZ, A. G.; AYUSO, E. A.; BLAS, O. J. Sorption of heavy metals from industrial waste by low-cost mineral silicates. **Clay minerals**, v. 34, p. 469-477, 1999.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO. **Press Kit 2011**. 2011. Disponível em: <[http://www.snic.org.br/pdf/presskit\\_SNIC\\_2011.pdf](http://www.snic.org.br/pdf/presskit_SNIC_2011.pdf)>. Acesso em: 5 mar. 2012.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2<sup>nd</sup>. ed. London: Thomas Telford, 1997.
- WANG, H.; GILLOTT, J. E. Mechanism of Alkali-Silica Reaction and the Significance of Calcium Hydroxide. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 4, p. 647-654, 1991.

***Revista Ambiente Construído***

Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído  
Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar, Centro  
Porto Alegre - RS - Brasil  
CEP 90035-190  
Telefone: +55 (51) 3308-4084  
Fax: +55 (51) 3308-4054  
[www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido](http://www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido)  
E-mail: [ambienteconstruido@ufrgs.br](mailto:ambienteconstruido@ufrgs.br)