



Avaliação da concentração de metais pesados disponíveis para lixiviação em materiais cimentícios residuais

João Marcos M. Vaillant¹

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais / CEFET-MG

(jmvaillant@gmail.com)

Resumo

Nesse artigo será proposto um método simples para estimativa da concentração máxima de metais pesados disponível para lixiviação em argamassas de cimento Portland. A análise é feita a partir do “teste do tanque” (NEN 7375:2004), onde amostras de argamassa padrão preparadas em proporções idênticas e submetidas a 30 dias de hidratação foram ensaiadas, sendo uma de referência e outras contaminadas com nitratos de metal pesado. Esse método é baseado nas leituras de condutividade elétrica do extrato lixiviado conforme procedimento adotado no teste do tanque. Os resultados indicaram que as variações observadas nas medidas de condutividade elétrica da solução lixiviada correspondem a variações proporcionais nas concentrações de metais pesados lixiviados. Ou seja, os dois parâmetros apresentam comportamento cinético similar e, portanto, existe uma relação linear entre ambos. Isto torna possível a determinação da concentração máxima (C_0) das espécies iônicas disponíveis para lixiviação a partir das relações temporais de concentração e condutividade elétrica obtidas durante a lixiviação por imersão.

Palavras-chave: lixiviação, metal pesado, condutividade elétrica

Área Temática: Resíduos sólidos

Determination of heavy metals available for leaching in cementitious materials waste

Abstract

This paper proposes a simple method for determining heavy metals available to leaching in Portland cement mortars. The analysis is made from the leaching test, in which standard mortar samples prepared in identical proportions and submitted to 100 hydration days were tested. One of them was taken as the reference sample and the others were contaminated with heavy metal nitrates. This method is based on the readings of electric conductivity of the leached extract according to the pre-established leaching test procedure. The results indicated that the observed variations in electrical conductivity measurements of the leached solution correspond to proportional variations in the concentrations of heavy metals leached. That is, two parameters have similar kinetic behavior, and thus there is a linear relationship between both. This makes it possible to determine the maximum concentration (C_0) available for ionic species leaching from the temporal relationship of concentration and electrical conductivity obtained during leaching by immersion.

Key words: leaching, heavy metals, electrical conductivity

Theme Area: solid waste



1 Introdução

A avaliação ambiental dos materiais cimentícios residuais, ou formas residuais solidificadas, é feita a partir de estudos da lixiviação do material solidificado e análise das espécies iônicas liberadas para o meio externo. A partir da análise química do extrato lixiviado tem-se as espécies iônicas liberadas e, assim, é possível conhecer a cinética da liberação representada pelo coeficiente de difusão, pressupondo que esse tipo de transporte de massa seja o predominante.

Há, no entanto, diferentes abordagens relativas, principalmente, ao modelo matemático utilizado para o cálculo do coeficiente de difusão que levam a interpretações diferentes para um mesmo sistema estudado. Destacam-se, por exemplo, modelos baseados na Lei de Archie (SNYDER, 2001; TUMIDAJSKI, 2005; SHEN E CHEN, 2007) na Lei de Fick (LORRENTE, 2003; MOON, 2005; BATCHELOR, 2006) e na Equação de Nernst-Einstein (HOSSAIN, 2005; NARSILIO, 2007). As diferenças observadas nos modelos são devidas a diferentes propriedades do sistema. Assim, na Lei de Archie são levados em conta os parâmetros elétricos do material (condutividade elétrica da solução do poro e do material sólido); na Lei de Fick leva-se em conta às variações na concentração iônica e a densidade do material, e na Lei de Nernst-Einstein, considera-se o potencial elétrico gerado no transporte de íons e os parâmetros termodinâmicos do meio. O desafio, portanto, é encontrar um modelo genérico que considere todos os parâmetros que influenciam no processo de transporte de massa. Essa abordagem pode ser encontrada em Vaillant (2013).

Entretanto, nesse estudo, pretende-se apenas contribuir com uma proposta de método de análise da cinética de lixiviação de metais pesados em condições de laboratório visando a determinação da concentração máxima de elementos inorgânicos disponíveis para liberação. Este é um importante parâmetro (C_0) na determinação da difusividade iônica a partir da Lei de Fick, acreditando-se que este seja o modelo mais usado para esse propósito.

2 Metodologia

As argamassas foram produzidas com cimento Portland Tipo V, e com areia normal de laboratório, em suas quatro frações, em moldes cilíndricos de aço conforme utilizado nos ensaios de resistência do cimento (NBR 7215). A relação cimento/agregado utilizada foi 1:3. Os moldes foram revestidos internamente com uma membrana plástica para evitar contato com o aço. A contaminação por metal pesado foi simulada com a adição de nitratos de chumbo, cobre e cromo. Essa contaminação foi feita na proporção de 1000 mg/kg para amostras com 30 dias de cura.

Decorrido o tempo de cura estabelecido, as amostras tiveram suas superfícies retificadas a seco, suas dimensões anotadas, e depois submetidas ao teste de lixiviação para amostras monolíticas (ensaio de tanque, NEN 7375:2004), para avaliação química do material residual solidificado.

A concentração de metais pesados na solução lixiviada foi obtida a partir de análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).

Na solução lixiviada, a condutividade foi medida com uso de um condutivímetro de bancada modelo DIGIMED DM-32 e, na matriz sólida, foram utilizados eletrodos de placa de cobre posicionados sobre as superfícies opostas dos corpos de prova cilíndricos.

A configuração do ensaio do tanque e o aparato de filtração e leitura da condutividade elétrica da solução lixiviada podem ser vistos na Figura 1.



Figura 1. Configuração do teste para medida da condutividade elétrica da solução lixiviada

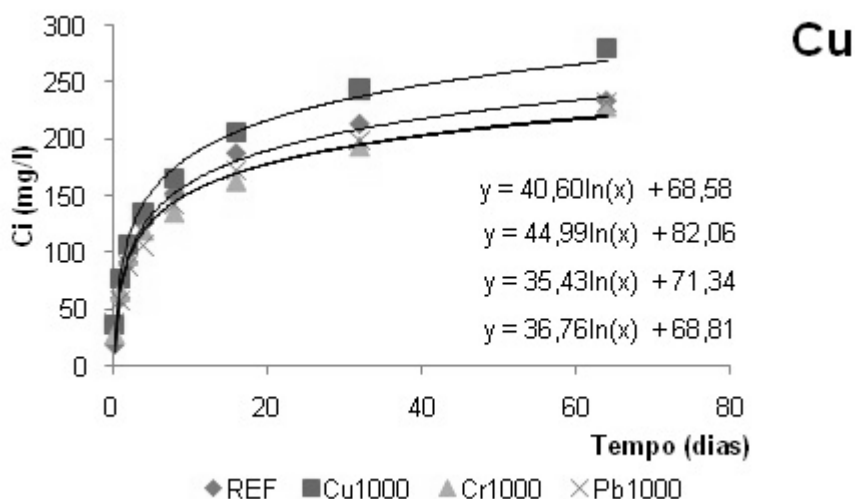


3 Resultados

Mostram-se inicialmente, na Figura 2, os resultados das concentrações de cobre liberadas ao longo do período de lixiviação (64 dias).

Nota-se que a cinética das concentrações liberadas em cada sistema sinaliza as diferenças observadas na liberação das espécies. Outras influências podem ter causa nesse processo, como a porosidade (ou grau de hidratação) do material cimentício que é uma variável de difícil controle. Para essa avaliação apresenta-se no Quadro 1 os parâmetros físicos das amostras testadas.

Figura 2. Cinética de lixiviação do Cobre, para quatro sistemas estudados





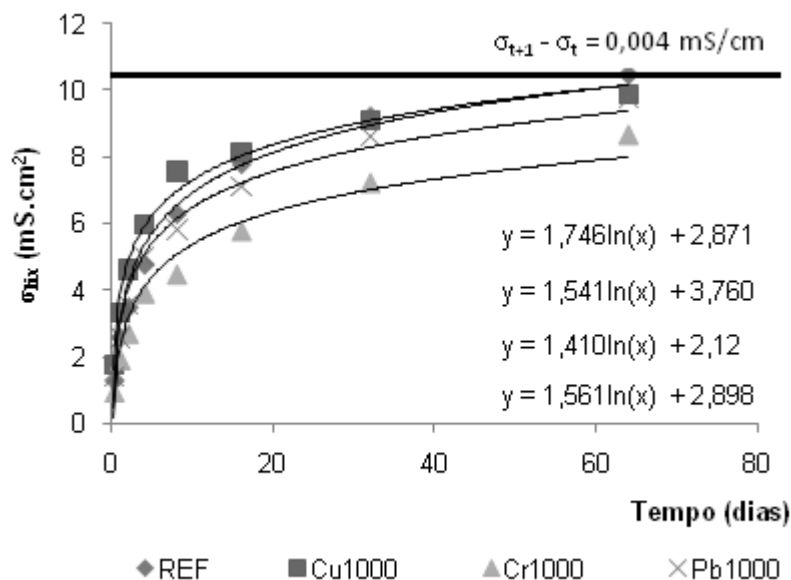
Quadro 1 - Índices físicos da amostras estudadas

Sistema	V_t (cm ³)	A_{sup} (cm ³)	Φ (%)	δ
R30	196,25	19,63	14,7	2,19
Cu1000	193,32	19,47	16,61	2,18
Cr1000	186,07	19,66	14,41	2,28
Pb1000	187,53	19,70	15,58	2,26

Por outro lado, observando-se as medidas de condutividade elétrica da solução lixiviada, nota-se um comportamento similar ao da concentração, como mostra o gráfico da Figura 3.

Analisando desse ponto de vista, pode-se deduzir que o final da lixiviação (esgotamento das espécies móveis) será alcançado quando a leitura da condutividade atingir um valor constante. De fato, a função logarítmica obtida nessa relação indica que os valores de condutividade irão crescer a taxas cada vez menores com tendência a se estabilizar para um incremento constante. Esse crescimento a taxa constante, ou incremento de condutividade, deverá convergir para um valor igual à condutividade da água deionizada utilizada como solvente na lixiviação ($<4 \mu\text{S}/\text{cm}$). Assim sendo, pode-se extrapolar a curva logarítmica da relação condutividade elétrica da solução versus tempo (Fig. 3) e obter o tempo para o qual o incremento de condutividade será igual ao do líquido solvente. Nesse caso, o tempo de esgotamento do cobre nos sistemas mostrados (REF, Cu1000, Cr1000 e Pb1000) serão 437, 385, 353, 390 dias, respectivamente, nas condições do ensaio.

Figura 3. Cinética da condutividade elétrica da solução lixiviada, para os sistemas estudados



O cálculo da concentração máxima esperada (C_0) é realizado sobre as regressões obtidas do acumulado desse parâmetro com o acumulado da condutividade elétrica. Assim, o conhecimento da condutividade máxima atingida no tempo limite da lixiviação, conforme visto acima torna fácil a tarefa de estimar a concentração máxima disponível do componente inorgânico desejado. Basta, portanto, obter a regressão da concentração do componente na solução lixiviada nos oito períodos de ensaio, tanto com o tempo de lixiviação quanto com a



condutividade elétrica acumulada. Substituindo os valores calculados daqueles parâmetros nas equações de regressão para cada componente, os resultados levam a valores sempre maiores do que aqueles obtidos no ensaio padrão.

Através das relações mencionadas, a concentração máxima de algumas espécies liberadas nos sistemas estudados pode ser vista no Quadro 2, ao lado das concentrações acumuladas no ensaio de lixiviação.

QUADRO 2 – Valores comparativos das concentrações de algumas espécies iônicas, em mg/l

	REF		Cu1000		Cr1000		Pb1000	
	C_i (64)	C_{i0} $f(T_{max})$	C_i (64)	C_{i0} $f(T_{max})$	C_i (64)	C_{i0} $f(T_{max})$	C_i (64)	C_{i0} $f(T_{max})$
Ca	1744,22	2110,84	5804,62	7825,17	4657,41	6601,03	3207,48	4274,47
Cr	110,41	184,11	25,33	25,33	192,27	227,04	36,25	67,87
Cu	233,32	315,42	279,86	349,90	229,02	279,19	232,48	288,12
Pb	61,53	167,10	113,16	145,01	70,01	161,34	83,61	104,95

Zhang et al. (2009) compararam os valores obtidos das concentrações disponíveis para lixiviação entre dois métodos: teste de lixiviação prolongada (160 dias) e teste da NEN 7341. Os dados obtidos no trabalho dos autores (op. cit.) revelam diferenças expressivas nos valores assim determinados. O teste preconizado pela NEN 7341 encontrou valores da ordem de 10^3 a 10^4 vezes maiores do que aqueles encontrados no teste de lixiviação prolongada.

Em estudo realizado por Van der Sloot e outros (2001) revelaram discrepâncias um pouco mais generalizadas entre os valores obtidos no teste de disponibilidade (NEN 7341) e os valores totais encontrados no teste de tanque original (64 dias). Em trabalho posterior os autores (op. cit.) afirmaram que os teores totais dos elementos presentes na composição do cimento não constituem bons indicadores para avaliar o comportamento na liberação. Atribuem o fato à existência de diferenças marcantes entre aquelas concentrações e as obtidas no teste de tanque e, principalmente e notadamente, com as obtidas nos testes de disponibilidade (VAN DER SLOOT, et al., 2008).

O Quadro 3 apresenta alguns resultados do trabalho dos autores (op. cit.) ao lado de valores calculados pelo método proposto.

Os valores de disponibilidade do elemento Bário (Ba), por exemplo, nas três amostras indicadas são inferiores àqueles no acumulado do teste de tanque, o que é muito improvável. O mesmo ocorre para o Cobre (Cu) e o Chumbo (Pb) em duas das amostras. Nas demais, houve coerência, sendo que as diferenças entre os testes não foram tão expressivas como aquelas citadas em Zhang et. al. (2009).

Há, portanto, evidências de que os testes existentes para obtenção das quantidades totais da massa iônica a ser liberada podem apresentar valores inconsistentes, e a utilização de um ou de outro para aplicação nos modelos de difusão existentes levarão, certamente, a avaliações distorcidas sobre um mesmo sistema.



QUADRO 3 – Comparação entre as concentrações totais obtidas no teste de disponibilidade e no teste de tanque com as concentrações máximas calculadas, em $\mu\text{g/l}$

Íons	NEN 7341			NEN 7345			C ₀ (calc)		
	A1	A2	A3	A1	A2	A3	A1	A2	A3
Ba	448	224	563	892,5	418,8	749,6	1211,38	553,41	1080,00
Cr	139	138	73	32,07	12,03	34,24	39,02	15,53	49,16
Cu	< 10	< 10	21	11,12	10,5	9,66	13,21	12,06	17,60
Ni	39	37	71	16,29	23,00	22,47	22,63	32,69	32,24
Pb	< 1	< 1	< 1	0,86	1,08	0,86	1,10	1,31	1,11

FONTE: adaptado de VAN DER SLOOT et al. (2001)

4 Conclusão

A determinação da quantidade máxima do componente disponível para lixiviação é fundamental para uma avaliação mais precisa do coeficiente de difusão das espécies iônicas de interesse em sistemas E/S. Os métodos existentes não são capazes de fornecer valores convergentes dessa variável e dá margem a dúvidas quanto à aplicação de um ou de outro.

Neste trabalho, foi apresentado um método simples para cálculo da concentração máxima de uma espécie iônica liberada a partir do teste de lixiviação de tanque usando a medida de condutividade elétrica do extrato lixiviado. Os resultados sugerem as seguintes conclusões:

- a concentração de uma determinada espécie iônica presente na solução lixiviada tem uma relação direta com a condutividade elétrica da solução;
- a condutividade elétrica da solução lixiviada medida ao longo do tempo, parece convergir para um valor mínimo que tende a ser o valor da condutividade elétrica do líquido solvente;
- os valores cumulativos da condutividade elétrica da solução lixiviada com o tempo de lixiviação, apresentam uma relação logarítmica que terá, no limite, um incremento constante igual ao da condutividade elétrica do líquido solvente;
- é possível estimar o tempo máximo de lixiviação a partir das relações da condutividade elétrica da solução lixiviada com o tempo;
- é possível estimar a concentração máxima de uma espécie disponível para liberação em um sistema cimentício solidificado a partir das relações da concentração com as medidas de condutividade elétrica do extrato lixiviado;
- o fato de ser obtido no próprio sistema cimentício aliado ao fato de estar associado a uma medida de precisão que tem relação direta com a concentração, pode fazer do método analítico proposto uma ferramenta útil na determinação de um importante parâmetro de lixiviação – a concentração máxima da espécie disponível para lixiviação.



Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland – determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro: 1997
- BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*. v. 26. p. 689–698. 2006.
- EA NEN 7371:2004 Leaching characteristics of granular building and waste materials. The determination of the availability of inorganic components for leaching. The maximum availability leaching test.
- EA NEN 7375:2004 Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test. “The Tank Test”.
- HOSSAIN, K. M. A. Correlations between porosity, chloride diffusivity and electrical resistivity in volcanic pumice-based blended cement pastes. *Advances in Cement Research*. v. 17. n. 1. p. 29–37. 2005.
- LORRENTE, L.; CARCASSES, M.; OLLIVIER, J.P. Penetration ionic species into saturated porous media: the case of concrete. *International Journal of Energy Research*. v. 27, p. 907-917. 2003 (DOI: 10.1002/er 925)
- LUPING, T.; NILSSON, L.O. Ionic migration and its relation to diffusion. In: HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A.; MARCHAND, J.; BEAUDOUIN, J. J. *Ion and mass transport in cement-based materials*. Ohio: The American Ceramic Society, 2001.
- MOON, D.H. Chromium leachability from stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *Environmental Engineering Research*. v. 10, n. 6, p. 294-305. 2005
- NARSILIO, G. A.; LI, R.; PIVONKA, P.; SMITH, D. W. Comparative study of methods used to estimate ionic diffusion coefficients using migration tests. *Cement and Concrete Research*. v. 37, p. 1152–1163. 2007.
- SHEN, L.; CHEN, Z. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*. v. 62, p. 3748-3755. 2007.
- SNYDER, K. A. The relationship between the formation factor and the diffusion coefficient of porous materials saturated with concentrated electrolytes: theoretical and experimental considerations. *Concrete Science and Engineering*. v. 3, p. 216–224. 2001.
- TUMIDAJSKI, P. J. Relationship between resistivity, diffusivity and microstructural descriptors for mortars with silica fume. *Cement and Concrete Research*. v. 35. 1262–1268. 2005.



VAILLANT, J. M. M; Avaliação dos parâmetros de lixiviação de metais pesados em matriz de cimento Portland por meio da condutividade elétrica. Tese de doutorado em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013. 246 p.

VAN DER SLOOT, H. A.; HOEDE, D.; RIETRA, R. P. J. J.; STENGER, R.; LANG, Th.; SCHNEIDER, M.; SPANKA, G.; STOLTENBERG-HANSSON, E.; LERAT, A. Environmental criteria for cement based products. ECRICEM. Phase I: Ordinary Portland Cement. 2001. <<http://www.ecn.nl/publications/default.aspx?nr=c01069>> acessado em 23/03/2010.

VAN DER SLOOT, H. A.; VAN ZOMEREN, A.; STENGER, R.; SCHNEIDER, M.; SPANKA, G.; STOLTENBERG-HANSSON, E.; DATH, P. Environmental criteria for cement based products. ECRICEM. Phase I: Ordinary Portland Cement. Phase II: Blended Cements. Executive Summary. 2008. www.wbcsdcement.org/.../ECRICEM%20Executive%20Summary%20Final%20-%20Sep%202008.pdf> acessado em 23/03/2011.

ZHANG, j.; LIU, J.; LI, CHENG; JIN, Y.; NIE, Y.; LI, J. Comparison of the fixation effects metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization. Journal of Hazardous Materials. v. 165, p. 1179-1185. 2009.