

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

BRUNO FÁVERO

**INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO EM PASTA DE CIMENTO
PORTLAND V**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2017**

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANA
CAMPUS PATO BRANCO
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

BRUNO FÁVERO

INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO EM PASTA DE CIMENTO
PORTLAND V

Pato Branco – PR
2017

BRUNO FÁVERO

INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO EM PASTA DE CIMENTO
PORTLAND V

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.


Orientador: Dr(a) Raquel Dalla Costa da Rocha
Co-orientador: Dr(a) Caroline Angulski da Luz

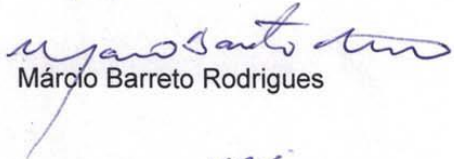
Pato Branco – PR
2017

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO EM PASTA DE CIMENTO PORTLAND V foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N°4.2.2017-B de 2017.

Fizeram parte da banca os professores.


Raquel Dalia Costa da Rocha


Márcio Barreto Rodrigues


Henrique Emilio Zorel Júnior

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Walter Roberto Fávero e Rosemary Ponce Fávero, por todo e apoio, esforço e amor incondicional.

A minha namorada Aline de Souza, por toda paciência e apoio.

E ao meu professor e amigo Adevaldo Colonize, que infelizmente nos deixou, mas que seus ensinamentos e conselhos nunca serão esquecidos.

AGRADECIMENTOS

Com imensa satisfação agradeço a todos aqueles que contribuíram, para que este trabalho fosse realizado, amigos, familiares e professores.

Agradeço a minha orientadora Dr. Raquel Dalla Costa da Rocha, por toda a paciência e compreensão, nos momentos difíceis.

A minha co-orientadora Dr. Caroline Angulski da Luz, por todo conhecimento fornecido e atenção.

A todos do grupo de pesquisa de orientados e co-orientados, da professora Dr. Caroline Angulski da Luz e os estagiários do laboratório de materiais do curso de engenharia civil, que sempre foram muito prestativos com minha pessoa.

Aos professores (a)s, Dr. Rodrigo Brackmann, Dr. Elídia Aparecida Vetter Ferri, Dr. Henrique Emilio Zorel Junior e Dr. Larissa Macedo dos Santos, que me auxiliaram na correção em meu TCC1, e na execução deste trabalho.

A todo o pessoal da Central de Análises, pelo apoio, todo o conhecimento fornecido e que sempre foram muito prestativos comigo.

EPÍGRAFE

"levante sua mão sedenta e recomece a andar não pense que a cabeça aguenta se você parar. Queira! (Queira!) Basta ser sincero e desejar profundo você será capaz de sacudir o mundo" (Raul Seixas)

RESUMO

A excessiva geração de resíduos industriais, acaba acarretando sérios problemas para a sociedade, devido a um grande impacto ambiental que pode ser ocasionado com o acúmulo desses no ambiente, tendo em vista que por muitas vezes esses resíduos não recebem o tratamento e destino adequado. O segmento galvânico, que apresenta um processo de tratamento de superfícies metálicas com várias etapas como a decapagem, eletrodeposição e banhos eletroquímicos, apresenta um alto potencial poluidor, uma vez que o resíduo gerado por este segmento, apresenta uma grande quantidade de metais pesados em sua composição, sendo o cromo o principal metal encontrado. Com o intuito de reduzir a quantidade de resíduo gerado e custos de manejo, pesquisas vêm sendo desenvolvidas, a fim de se encontrar uma solução que seja economicamente viável. Neste trabalho foi apresentado uma possível alternativa para tais problemas, com a incorporação do lodo galvânico (LG) em pasta de cimento Portland V, visando a solidificação e estabilização do seu principal contaminante o cromo. O resíduo foi utilizado em dois estados seco e calcinado, a fim de se avaliar em que condições apresentaria uma melhor interação com o cimento. Através da caracterização do resíduo, por meio da determinação de umidade e matéria orgânica, e técnicas instrumentais, de difração de raios X (DRX), comportamento térmico (TG, DTG, DTA), e espectroscopia de infravermelho (IV), para se avaliar a microestrutura das amostras de lodo galvânico seco e lodo galvânico calcinado, assim como os ensaios de massa específica e superfície específica, para avaliar a possível interação do resíduo em seus estados seco e calcinado, com o cimento Portland. Os corpos de prova foram moldados nas seguintes proporções de LG/cimento, 10/90; 20/80; 40/60 em uma relação água/cimento=0,4, para os dois estados do LG, seco e calcinado e caracterizados por meio de ensaios compressão, onde as amostras nas proporções de 10/90 e 20/80 para o LG seco e de 10/90 para o LG calcinado, obtiveram resultados satisfatórios em relação a referência (100% cimento), análises microestrutural de espectroscopia de infravermelho (IV) e difração de raios X (DRX), onde foi possível analisar as interações dos compostos químicos presentes no LG com os compostos químicos presentes no cimento Portland V, onde se observou um retardamento da fase de hidratação, com o aumento das proporções de LG, para ambos os estados. Para se avaliar a eficiência de retenção do cromo das pastas LG/cimento foi

realizado a quantificação do cromo hexavalente e trivalente, para os extratos lixiviados das pastas de LG/cimento, e as amostras digeridas de LG seco e LG calcinado, onde se obteve resultados acima de 99% de retenção para todos os corpos de prova.

Palavras-chave: Lodo galvânico. Cimento Portland V. Cromo. Solidificação. Estabilização.

ABSTRACTS

The excessive generation of industrial waste has serious occasioned problems for society, due to the great environmental impact that can be caused by the accumulation of these in the environment, since in many cases these wastes are not treated and destined properly. The galvanic segment, which presents a process of treatment of metallic surfaces with several stages such as pickling, electrodeposition and electrochemical baths, present a high polluting potential, since the residue generated by this segment presents a great amount of heavy metals in its composition being chromium the main metal found. In order to reduce the amount of waste generated and management costs, researches are being developed, in order to find a solution that is economically viable. This work presents a possible alternative for such problems, with the incorporation of galvanic sludge (LG) in Portland V cement paste, aiming the solidification and stabilization of its main the chromium contaminant. The residue was used in two states, dry and calcined in order to evaluate in which conditions it would present a better interaction with the cement. Through characterization of the residue, through the determination of moisture and organic matter, and instrumental techniques, X-ray diffraction (XRD), thermal behavior (TG, DTG, DTA), and infrared spectroscopy (IR) to evaluate the microstructure of samples of dry galvanic sludge and calcined galvanic sludge as well as the tests of specific mass and specific surface, to evaluate the possible interaction of the residue in its dry and calcined states, with Portland cement. the test bodies were shaped in following proportions of GS/cement, 10/90; 20/80; 40/60, in a water / cement ratio = 0.4, for the two states of the GS dried and calcined and characterized by means of compression tests where the samples in the proportions of 10/90 and 20/80 for dry galvanic sludge and for 10/90 for the calcinated galvanic sludge obtained satisfactory results in relation to the reference (100% cement), microstructural analysis of infrared spectroscopy (IR) and x-ray diffraction (XRD), where it was possible to analyze the interactions of chemical compounds present in the galvanic sludge (GS) with the chemical compounds present in Portland V cement where a possible delay of the hydration phase was observed, with the increase of the proportions of GS for both states. to evaluate the efficiency of chromium retention in GS / cement pastes was performed the quantification of

hexavalent and trivalent chromium out for the leached extracts from GS / cement pastes, and the digested samples of dry and calcined GS where results above 99% of retention were obtained for all the test bodies.

Keywords: Galvanic sludge. Portland Cement V. Chrome. Solidification. Stabilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula eletroquímica.....	24
Figura 2 - “Fluxograma de tratamento de resíduo de galvanoplastia dimensionado por tanques de tratamento”	25
Figura 3 - Corpos de prova	34
Figura 4 - Prensa Hidráulica.....	35
Figura 5 - Espectro de infravermelho Lodo seco.....	39
Figura 6 - Espectro de infravermelho lodo calcinado	40
Figura 7 - Comportamento térmico LG seco	41
Figura 8 - Comportamento térmico LG calcinado.....	42
Figura 9 - Massa específica para diferentes amostras de LG	43
Figura 10 - Variação do Blaine para diferentes amostras de LG.....	44
Figura 11 - Corpos de prova R e LG calcinado	45
Figura 12 - Corpos de prova LG seco	46
Figura 13 - Gráfico das médias dos ensaios de compressão para os corpos de prova com 7 dias de cura	47
Figura 14 - Infravermelho das amostras LG seco em pastas de cimento e referência	48
Figura 15 - Infravermelho das amostras de LG calcinado em pastas de cimento e referência	49
Figura 16 - Difractogramas das amostras R, LG seco, SP10, SP20 e SP40	51
Figura 17 - Difractogramas das amostras LGcalcinado, R, CP10, CP20 e CP40.....	53
Figura 18 - Curva de calibração cromo hexavalente	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporção em % de massa	30
Tabela 2- Relação de massa em gramas de cimento portland V, lodo seco e água para produção das pastas de cimento/lodo seco de acordo com os códigos	33
Tabela 3 - Relação de massa em gramas de cimento portland V, lodo calcinado e água para produção das pastas cimento/lodo calcinado e referência (R) de acordo com os códigos	33
Tabela 4 - Relação de umidade e matéria orgânica presente no lodo galvânico	38
Tabela 5 - Massa específica do LG seco e LG calcinado.....	43
Tabela 6 - Blaine LG seco e LG calcinado	44
Tabela 7 - Resultado dos ensaios de compressão para 7 dias de cura dos corpos de prova	46
Tabela 8 - Relação de massa de LG nas amostras analisadas	54
Tabela 9 - Relação absorvância e concentração cromo hexavalente	55
Tabela 10 – Concentração de cromo trivalente [mg/L].....	56
Tabela 11 - Concentração de cromo inicial adicionada nos corpos de prova	57
Tabela 12 - % de Eficiência de retenção de cromo nos corpos de prova.....	57

LISTA DE ACRÔNIMOS

ABNT - Associação brasileira de normas técnicas;

CONAMA - Conselho nacional do meio ambiente;

LG - Lodo galvânico;

CPV - cimento Portland V;

FTIR - Espectroscopia no infravermelho;

DRX - Difractometria de raios X;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

IV - infravermelho

pH - Potencial de hidrogênio

TG - Termogravimetria;

DTG - Termogravimétrica derivada;

DTA - Análise térmica diferencial;

LISTA DE SÍMBOLOS

SP10 – Pasta de cimento com 10% de Lodo galvânico seco;

SP20 - Pasta de cimento com 20% de Lodo galvânico seco;

SP40 - Pasta de cimento com 40% de Lodo galvânico seco;

CP10 - Pasta de cimento com 10% de Lodo galvânico calcinado;

CP20 - Pasta de cimento com 20% de Lodo galvânico calcinado;

CP40 - Pasta de cimento com 40% de Lodo galvânico calcinado;

R- Referência, pasta de cimento Portland V;

°C – Graus Celsius;

mg – Miligrama;

mg/L - Miligrama por litro;

% - Por cento;

% EF- Porcentagem de eficiência;

[] – Concentração molar

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO	20
3.1	SUSTENTABILIDADE E MEIO AMBIENTE.....	20
3.2	RESÍDUOS SÓLIDOS	21
3.3	INDÚSTRIA SEGMENTO GÂLVANICO	22
3.4	RESÍDUO GALVÂNICO.....	24
3.5	CROMO	26
3.6	LIGAS DE CIMENTO.....	27
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	COLETA E PREPARAÇÃO DO LODO GALVÂNICO	29
4.2	DETERMINAÇÃO DA UMIDADE.....	29
4.3	DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	29
4.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	30
4.5	ANÁLISE TÉRMICA.....	30
4.6	MASSA ESPECÍFICA DO LODO SECO E LODO CALCINADO	31
4.7	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO LODO SECO E LODO CALCINADO	32
4.8	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	33
4.9	ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	34
4.10	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	35
4.11	LIXIVIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE 28 DIAS	35
4.12	QUANTIFICAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE	36
4.13	QUANTIFICAÇÃO DO CROMO TRIVALENTE	37
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	38
5.1.1	Espectroscopia de infravermelho do lodo galvânico	39
5.1.2	Comportamento térmico do lodo galvânico.....	41

5.1.3	Massa específica e superfície específica (blaine) das amostras de LG seco e LG calcinado	43
5.2	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	45
5.2.1	Ensaio de compressão.....	46
5.2.2	Espectroscopia de infravermelho dos corpos de prova	48
5.2.3	Difratometria de raios X	50
5.3	LIXIVIAÇÃO	53
5.3.1	Quantificação do cromo hexavalente.....	54
5.3.2	Quantificação do cromo trivalente.....	56
5.3.3	Eficiência de retenção do Cromo	56
6	CONCLUSÕES.....	58
	REFERÊNCIAS.....	60

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o Brasil tem suportado uma excessiva geração de resíduos industriais, que muitas vezes não recebem o tratamento e destino adequado, acarretando um grande impacto na sociedade, devido ao acúmulo desses resíduos no ambiente. Estes apresentam uma grande quantidade de metais pesados em sua composição, assim como os gerados pela indústria de galvanoplastia que geralmente são formados por chumbo (Pb), níquel (Ni), zinco (Zn), cobre (Cu) e cromo (Cr), que apresentam níveis de toxicidade.

Devido às atividades de tratamento de superfícies metálica na indústria de galvanoplastia, como a decapagem, eletrodeposição e banhos eletroquímicos, essas indústrias apresentam um alto potencial poluidor.

Os metais se diferem de muitos outros contaminantes tóxicos, por se acumular no ambiente, no solo e principalmente em ecossistemas aquáticos, justamente por serem compostos não biodegradáveis (SALES, 2009).

Com grande quantidade de resíduos gerada e alto custo de manejo, pesquisas estão sendo desenvolvidas visando à diminuição desses resíduos de forma que seja economicamente viável.

Dessa forma este projeto tem como objetivo, apresentar uma solução para o resíduo galvânico, incorporando o lodo gerado em liga de cimento plástico, podendo assim acarretar em ganhos técnicos, ambientais e aumentando a vida útil dos aterros industriais no Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é estudar a incorporação do lodo galvânico em liga de cimento, com o intuito de reduzir os impactos ambientais causados por este resíduo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar por meio de análises a caracterização no lodo seco, calcinado e dos corpos de prova.
- Executar testes de compressão e lixiviação nos corpos de prova, para avaliar a viabilidade e eficiência desta incorporação.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SUSTENTABILIDADE E MEIO AMBIENTE

Em relação a termos qualitativos e quantitativos, os impactos causados por humanos ao meio ambiente, estão se tornando cada vez mais complexos, como mostra o quadro socioambiental que rege a sociedade (JACOBI, 1999).

É necessário reeducar a população para um meio de vida sustentável de acordo com os limites físicos do ambiente em que vivemos, para se alcançar a sustentabilidade do planeta de forma segura. (MARQUES et al., 2013).

O clube de Roma tem publicado por meio de estudiosos, trabalhos referentes a utilização intensiva e crescente das reservas minerais, a qual em um futuro próximo será responsável por um cenário de escassez dos recursos naturais (GALEMBECK, 2013).

A Organização das Nações Unidas em 1987 emitiu o relatório de Brundtland, que estabelece que o desenvolvimento sustentável é aquele que “satisfaz as necessidades do presente sem comprometer a capacidade de gerações futuras satisfazerem as suas próprias necessidades” (TORRESI et al., 2011).

A reutilização de resíduos é uma oportunidade de se reduzir as necessidades de extração de elementos do meio ambiente, além de prolongar a vida desses na antroposfera, podendo considerar dessa forma resíduos como soluções e não grandes fontes geradoras de problemas ambientais (GALEMBECK, 2013).

A química, por meio de pesquisadores pode contribuir diretamente para o desenvolvimento sustentável, buscando o ponto de equilíbrio para este desenvolvimento (TORRESI et al., 2011).

Tendo como uns dos princípios básicos, o desenvolvimento sustentável, a química tem-se como um de seus objetivos manter a qualidade de vida e melhorá-la, visando diminuir os danos causados ao meio ambiente, sendo o desenvolvimento contínuo, seu grande desafio (PRADO, 2003).

Em busca de produzir novas tecnologias e alternativas científicas a química é estimulada a reaver modelos teórico-práticos, tendo como objetivo, a preservação do meio em que estamos inseridos (MARQUES et al., 2013).

3.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

A gestão de resíduos sólidos começou a ser abordada apenas no século XX, mas somente em meados dos anos 70 que se deu ênfase na recuperação e reciclagem dos resíduos (ZULAUF, 2000).

Desde o fim do século XX, uma forte preocupação no alto volume de resíduos sólidos gerados, vem fazendo com os governos estudem e estabeleçam políticas, que visem a prevenção, recuperação e diminuição de resíduos gerados (SISINNO e MOREIRA, 2005).

Confrontando a necessidade da implementação de políticas ambientais condizentes com o desenvolvimento sustentável, Duran de La Fuente (1997) alerta para a necessidade em chamar a atenção sobre o quanto o desenvolvimento econômico gera de fragilidade sobre os recursos naturais, além de poluição, destruição de ecossistemas e aquecimento global. Logicamente, sem políticas ambientais eficazes e sem uma sociedade civil alerta, consciente, mobilizada e participativa, este desenvolvimento econômico pode levar a uma perda do patrimônio natural e ambiental, base de muitas de muitas possibilidades futuras (BROLLO e SILVA, 2001).

O resíduo gerado pela indústria precisa de um destino adequado, por gerar inúmeros problemas ambientais, além de apresentar perdas de matérias primas e energia, necessitando de investimentos em tratamentos que diminuam tal impacto (PELIZER et al., 2007).

Para as grandes indústrias, a primeira alternativa para seus resíduos gerados é a reciclagem, pois a questão do passivo ambiental continua a preocupar, principalmente empresas originadas em países desenvolvidos (SISINNO, 2002).

Segundo a norma da ABNT, NBR 10.004, Brasil, (2004), resíduos sólidos são aqueles que:

Resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas 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, técnica e economicamente, inviáveis em face à melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2004).

Resíduos sólidos inorgânicos geralmente são ricos em metais o que pode gerar um alto impacto ambiental principalmente os metais pesados presentes em processos industriais. Os metais estão presentes no processo de produção de várias indústrias, sendo muito comuns em resíduos originados dos segmentos de galvanoplastia, metalomecânica, fabricação de tintas, produção de pigmentos inorgânicos, etc (SISINNO, 2002).

De acordo com ABNT NBR 10004 Brasil, (2004), Os resíduos se dividem em duas classes: classe I – Perigosos, e classe II – Não perigosos. A classe II, por sua vez, se subdivide em mais duas: resíduos classe II A – Não-inertes e resíduos classe II B – Inertes.

Classe I – Perigosos- Aqueles que apresentam periculosidade, conforme definido em (risco à saúde pública ou risco ao meio ambiente), ou uma das características de: inflamabilidade corrosividade reatividade toxicidade patogenicidade.

Classe II A – Não inertes aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I – Perigosos ou de resíduos classe II B – Inertes. Os resíduos classe II A – Não Inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Classe II B – Inertes Quaisquer resíduos que não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (BRASIL, 2004)

3.3 INDÚSTRIA SEGMENTO GÂLVANICO

Os primeiros indícios da galvanoplastia foram por volta do século XVIII. A hipótese mais aceita é que em 1772 foi feita a primeira deposição de metais (SCARAZZATO et al., 2016).

A galvanoplastia é aplicada em vários segmentos, como, decoração, melhoria das atividades superficiais, proteção contra corrosão, espessura, condutividade, aumento da durabilidade entre outras (VOTORANTIM METAIS, 2012)

O processo galvânico é um tratamento de uma determinada peça metálica ou não, por uma deposição de metais nobres ou resistentes, em sua superfície (ARAÚJO, 2006).

O método mais utilizado nas indústrias galvânica, de deposição metálica, é por eletrodeposição em solução aquosa (ARAÚJO, 2006).

Na eletrodeposição em meio aquoso é realizado o pré-tratamento como uma das etapas, a qual a peça é submetida a um processo de desengraxe da superfície, em banhos com soluções alcalinas concentrada, com o objetivo de remover graxas, óleos orgânicos residuais entre outras substancias aderidas a superfície. (NETO et al., 2008).

Outra etapa realizada é a decapagem ácida, em banhos com soluções ácidas de alta concentração, visando remover alguns óxidos presentes e resíduos de solda na superfície da peça. Após serem preparadas, as peças são mergulhadas em banhos químicos ou eletroquímicos, em solução aquosa do metal de interesse para o revestimento da peça. Depois de cada processo as peças são lavadas em tanques, conhecidos como banhos de lavagem (NETO et al., 2008).

Segundo Casagrande (2009), a deposição metálica por meio de uma solução aquosa pode ser expressa pela seguinte reação:



Os íons metálicos M^{z+} , carregados positivamente encontrados em solução, com a valência z , por meio do recebimento de número de elétrons correspondentes, são transformados em átomos metálicos que sob certas condições formam uma camada metálica sobre o objeto de interesse (CASAGRANDE, 2009)

De acordo com Votorantim Metais, (2012), “a eletrodeposição de metais baseia-se em fenômenos eletroquímicos”

Durante a eletrólise, acontecem transformações químicas nas superfícies-limite eletrodo/eletrolito que consomem (redução) ou fornecem (oxidação) elétrons. Para que as reações se realizem sempre no sentido desejado, a aplicação de uma corrente contínua torna-se necessária (VOTORANTIM METAIS, 2012).

A Figura 1 ilustra o esquema de uma eletrodeposição aquosa metálica, a qual os elétrons são retirados dos anodos e transferidos para o catodo.

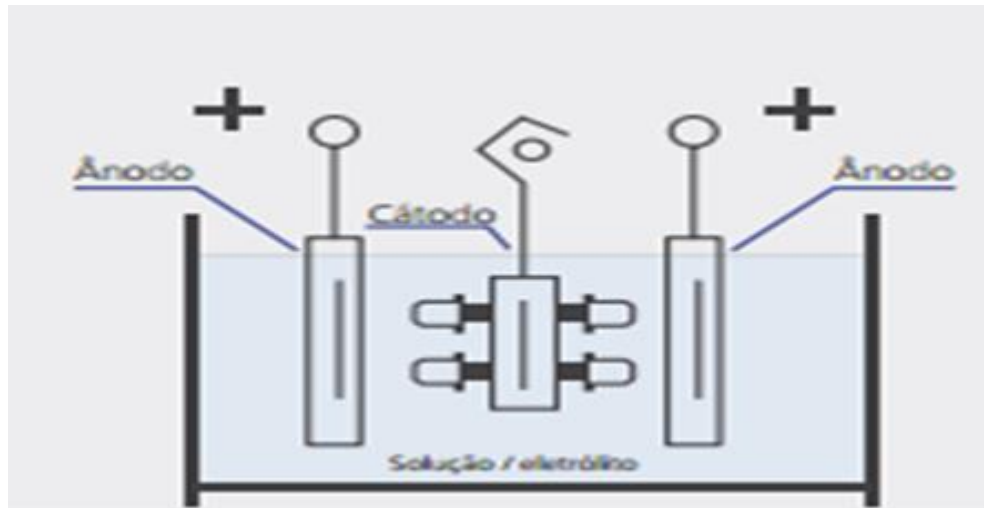


Figura 1 - Desenho esquemático de uma célula eletroquímica
 Fonte: Votorantim Metais (2012)

Devido as inúmeras etapas de tratamento de superfícies metálica, desde a limpeza até a deposição de metais, realizados em banhos de soluções aquosas (ácidas, básicas e sais de metal), a indústria galvânica, apesar de trazer inúmeros ganhos técnicos, possui um alto potencial poluidor, por ser grande geradora de efluentes líquidos contendo metais pesados dissolvidos (NETO et al., 2008).

3.4 RESÍDUO GALVÂNICO

Os processos de tratamento de superfícies aos quais são consumidos grande quantidade de água, além das águas de lavagem em que as peças são submetidas após as etapas de desengraxe (alcalino), decapagem (ácida) e deposição (sais de metais), resultam em grande quantidade de efluentes residuais, que necessitam de tratamentos específicos, para atingirem certos requisitos ambientais, antes de serem lançadas ao ambiente (VILLAREJO et al., 2015).

Segundo Alves e Seo, (2014), os efluentes das indústrias de galvanoplastia, são constituídos.

Por derrames, arrastes e respingos dos tanques de lavagem das peças e banhos de deposição metálica, purgas do lavador de gases e lavagem de piso e equipamentos e podem conter cianuretos, metais pesados, solventes, surfactantes, óleos e graxas (ALVES e SEO, 2014).

Esses efluentes são recolhidos por meio de canaletas impermeabilizadas, e encaminhados para uma estação de tratamento (PONTE, 2000).

Por meio de um sistema de precipitação e decantação, presentes na estação de tratamento, os metais tóxicos inicialmente dissolvidos no efluente, são precipitados com a adição de sulfato de alumínio e removidos posteriormente por decantação (ALVES e SEO, 2014).

Este resíduo decantado, é denominado lodo galvânico e é destinado a um filtro prensa, a fim de reduzir a umidade presente no mesmo.

O lodo galvânico é constituído por uma quantidade de metais pesados, hidróxido de alumínio coloidal, sulfato de alumínio (agente floculante), água e íons gerados em soluções neutralizantes de sódio e cálcio, considerados resíduos ecotóxicos (VILLAREJO et al., 2015).

A figura 2 mostra o fluxograma do sistema de tratamento de uma indústria galvânica de acordo com a separação em tanques dos volumes gerados de resíduos.



Figura 2 – “Fluxograma de tratamento de resíduo de galvanoplastia dimensionado por tanques de tratamento”

Fonte: Toigo, Santos, Coelho, (2009)

Os efluentes da industria galvânica podem ser separados nas seguintes classes:

EFLUENTES CRÔMICOS – banhos de cromo em geral, abrilhantadores e passivadores e suas águas de lavagem

EFLUENTES CIANÍDRICOS – banhos de cobre, zinco, cádmio, prata, ouro, certas soluções desengraxantes e suas águas de lavagem

EFLUENTES GERAIS ÁCIDOS – soluções decapantes, soluções desoxidantes e suas águas de lavagem

EFLUENTES GERAIS ALCALINOS – desengraxantes químicos por imersão eletrolíticos e suas águas de lavagem (PONTE, 2000)

A disposição do lodo galvânico no solo pode resultar na liberação de metais em níveis acima dos limites ambientais e regulamentos, classificando assim como resíduo perigoso (AYDIN ALPER e AYDIN ADNAN, 2014).

De acordo com a norma Brasil, (2004), o lodo galvânico é classificado em resíduo classe 1 – Perigosos, constando no anexo A código F006, com característica de toxicidade.

Assim, o lodo galvânico deve ser destinado a aterros industriais de classe 1.

Na indústria galvânica são utilizados métodos de secagem e desidratação dos lodos, como centrifugação, filtro prensa, leitos de secagem e filtração a vácuo. Pois os lodos devem ser tratados e armazenados em instalações dentro ou fora da mesma independente do material que o constitui, mesmo existindo aterros indústrias que aceitem resíduos com teor de umidade superior a 85%, a maioria dos aterros só aceitam resíduos com baixo teor de umidade e com uma determinada capacidade de suporte (SIMAS, 2007).

3.5 CROMO

O cromo trivalente e hexavalente são as formas mais estáveis do elemento, apesar de seu estado de oxidação variar de -2 a +6 (DITTÃO, 2011)

Em larga escala o cromo é produzido e extensivamente empregado em ligas de ferro e metais não ferrosos, principalmente em revestimentos obtidos por eletrodeposição (LEE, 1999).

De acordo com Silva, (2002), o cromo é um metal não nobre devido a seu potencial padrão e deveria se comportar como o ferro em relação as reações oxidativas. Porém este metal em meios pouco oxidantes e de baixa temperatura, se comporta como um metal nobre, sendo assim empregado na indústria galvânica como metal de cobertura por eletrodeposição.

O cromo é encontrado no ambiente nos seguintes estados, Cr (III) e Cr (VI), ambos os estados apresentam importância ambiental e geológica, a qual suas

funções bioquímicas e os efeitos do cromo dependem de seu estado de oxidação (SUSSULINI e ARRUDA, 2006).

Quando o cromo se encontra no seu estado de oxidação (III), é considerado um nutriente essencial para os seres vivos, enquanto o cromo (VI) é um elemento tóxico, potente agente mutagênico, reconhecido como carcinógeno humano, e responsável por outras patologias (SUSSULINI e ARRUDA, 2006)

Para a eliminação dos efeitos causados pelo cromo (VI) no ambiente, tem sido proposta a redução do cromo (VI) a cromo (III), por apresentar uma forma mais estável e baixa toxicidade o cromo trivalente (CONCEIÇÃO et al., 2007).

Visando o equilíbrio ecológico dos corpos d'água, a saúde e o bem estar humano, a resolução CONAMA N° 430, (2011), coloca as empresas como responsáveis, em relação ao tratamento de seus resíduos, armazenamento e transporte, de acordo com as diretrizes e limites estabelecidos por esta.

O artigo 16 da resolução CONAMA N° 430, (2011), que diz respeito as condições padrões de lançamento de efluentes, traz os valores máximos de cromo hexavalente e trivalente, respectivamente 0,1 e 1,0 (mg/L).

3.6 LIGAS DE CIMENTO

Visando diminuir custos e prejuízos ambientais, a construção civil nos últimos anos, vem sendo utilizada como fonte receptora de resíduos sólidos, por meio da reutilização desses resíduos, por meio de incorporação destes, em matrizes cimentícias, permitindo-lhe um destino mais adequado e ambientalmente correto (LUCAS e BENATTI, 2008).

Nas últimas 3 décadas vêm sendo estudadas, tecnologias visando o tratamento de resíduos sólidos por meio da solidificação e estabilização, sólido/sólido (MELCHERT, 2012).

Visando a estabilização e solidificação, sólido/sólido, o cimento Portland é um dos mais estudados, como forma de estabilizar resíduos (AMARAL, 2001).

O cimento Portland é considerado um cimento hidráulico, a qual quando se adiciona água, forma uma pasta endurecida semelhante uma cola, capaz de ligar todos os agregados do cimento e outras substâncias, formando o concreto e

conseguindo efetuar a estabilização dos resíduos (ADASKA; TRESOUTHICK; WEST, 1991).

Segundo o comitê do ACI American Concrete Institute (1991) “a durabilidade do concreto de cimento Portland é definida como a capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração, isto é, o concreto durável conservará a sua forma original, qualidade e capacidade de utilização quando exposto ao seu meio ambiente” (MARAGNO E POVINELLI, 2000).

Para quase todos os resíduos em forma de lodo é possível se fazer uma mistura direta entre cimento/resíduo, isto por que os sólidos suspensos, podem ser incorporados na matriz do concreto. Para resíduos com presença de metais tóxicos esse processo se mostra eficiente, pois o pH da mistura, vários cátions de valência múltipla são convertidos em carbonatos e hidróxidos insolúveis (AMARAL, 2001).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 COLETA E PREPARAÇÃO DO LODO GALVÂNICO

O lodo galvânico foi coletado em uma indústria galvânica na cidade de Pato Branco – PR. A secagem deste lodo ocorreu em estufa (Modelo: MA033/3I/NET) à 150 °C, com o intuito de eliminar a umidade. Após a secagem este lodo foi pesado e calcinado em mufla (Modelo: GP Científica 1800 graus) à 900 °C por duas horas.

4.2 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE

A análise de umidade foi realizada segundo Chern et al. (2005). Primeiramente procedeu a tara dos cadinhos que foram utilizados para a determinação da umidade, que consistiu na lavagem dos cadinhos com água destilada e sua secagem em estufa a 105 °C por 96 horas. Para se determinar a % de umidade utilizou-se a equação 1:

$$\text{Umidade(\%)} = \frac{(P_2 - P_3) \times 100}{(P_2 - P_1)} \quad (1)$$

Em que:

P1 = Peso do cadinho tarado;

P2 = Peso do cadinho com uma pequena porção da amostra;

P3 = Peso da amostra após esta ficar em estufa por 96 horas a 105 °C.

4.3 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A análise de matéria orgânica ocorreu segundo Chern et al. (2005). A amostra de lodo e os cadinhos utilizados na determinação da umidade foram colocados em mufla a 900 °C por 2 horas. Para se determinar a quantidade de matéria orgânica da amostra utilizou-se a equação 2:

$$M.O_{\text{Total}}(\%) = \frac{(P_3 - P_4) \times 100}{(P_3 - P_1)} \quad (2)$$

Em que:

P1 = Peso da cápsula tarada;

P2 = Peso da cápsula com uma pequena porção da amostra;

P3 = Peso da amostra após esta ficar em estufa por 96 h a 150 °C;

P4 = Peso da amostra após mufla à 900 °C por 2 horas.

4.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise por infravermelho foi realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Pato Branco.

As análises foram feitas em lodo seco, lodo calcinado e para os corpos de prova com 28 dias de cura, referentes as suas proporções em massa de lodo/cimento, descritos na tabela 1.

Tabela 1 - Proporção em % de massa

LS	LC	LS/Cimento	LC/Cimento	R
100	100	10/90	10/90	100
X	X	20/80	20/80	x
X	X	40/60	40/60	x

Para cada uma das amostras acima, 1mg foi adicionado à 99mg de KBr de grau espectroscópio e prensadas para obtenção das pastilhas de leitura. Os parâmetros utilizados foram, 32 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹ de 4000 a 400 cm⁻¹, no aparelho, Perkin Elmer FT-IR Frontier.

4.5 ANÁLISE TÉRMICA

Esta análise foi realizada na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Pato Branco.

As análises foram executadas para o lodo seco e calcinado, com equipamento TA Instruments – modelo Q600 SDT, operando em atmosfera de ar sintético a 100 mL por minuto, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ de 30 °C à 900 °C. Com a finalidade de se avaliar o comportamento térmico e medir a variação de massa das amostras em função da programação de temperatura.

4.6 MASSA ESPECÍFICA DO LODO SECO E LODO CALCINADO

A determinação da massa específica do lodo seco (LG seco) e lodo calcinado (LG calcinado), foi realizada de acordo com a norma ABNT, NBR – NM 23 Brasil, (2001), no laboratório de materiais, do curso de engenharia civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco.

Através dos dados obtidos experimentalmente, a massa específica foi calculada de acordo com a equação 3.

$$d_1 = \frac{m}{v-v_1} \quad (3)$$

Em que:

d_1 – massa específica do agregado seco em (g/cm³);

m – massa da amostra seca em estufa em (g);

v – volume do frasco em (cm³);

v_1 – volume de água adicionado no frasco em (cm³), calculado de acordo com a equação 3.1.

$$v_1 = \frac{m_2 - m_1}{\rho} \quad (3.1)$$

Em que:

m_1 - massa de (frasco + água) em (g);

m_2 – massa de (agregado + frasco + água) em (g);

ρ – massa específica da água (g/cm³).

4.7 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO LODO SECO E LODO CALCINADO

A análise de superfície específica do lodo seco e lodo calcinado, foi realizada no laboratório de materiais do curso de engenharia civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco.

Essa análise foi desenvolvida de acordo com o método de ensaio permeabilímetro – Blaine, de acordo com a norma, ABNT, NBR – NM 76 Brasil, (1996), onde utilizando a massa específica calculada na análise anterior (4.6), é calculado a massa do agregado – m_1 , para se obter uma camada de porosidade $\varepsilon = 0,500$, de acordo com a equação 4.

$$m_1 = 0,500 \cdot \rho v \quad (4)$$

Em que:

ρ - massa específica do agregado em (g/cm³);

v – volume da camada compacta em (cm³).

Após o ajuste da camada de porosidade, e através dos dados obtidos no ensaio permeabilímetro, a superfície específica, S dada em cm²/g, foi calculada por meio da equação 5.

$$S = \left(\frac{k}{\rho}\right) \times \frac{\sqrt{\varepsilon^3}}{1-\varepsilon} \times \left(\frac{\sqrt{t}}{0,1n}\right) \quad (5)$$

Em que:

k – constante do aparelho;

ρ – massa específica do agregado em (g/cm³);

ε – Porosidade da camada;

t – tempo médio em segundos (s);

n - viscosidade do ar à temperatura do ensaio, em pascal por segundo (Pa/s).

4.8 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A preparação dos corpos de prova foi desenvolvida no Laboratório de Materiais do curso de Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco.

Para preparação dos corpos de prova ocorreu a substituição do cimento portland V (CPV) por lodo seco e calcinado nas proporções de (10, 20 e 40)% em relação a referência, 100% CPV.

Primeiramente foi medido as massas do CPV, do lodo seco e calcinado a uma proporção de água/(CPV+lodo) = 0,4, como apresentado na tabela 2 e 3.

Tabela 2- Relação de massa em gramas de cimento portland V, lodo seco e água para produção das pastas de cimento/lodo seco de acordo com os códigos

CÓDIGO	ÁGUA (g)	LODO SECO (g)	CPV (g)
SP10	60,00	15,01	135,03
SP20	60,08	30,04	120,09
SP40	60,10	60,08	90,13

Tabela 3 - Relação de massa em gramas de cimento portland V, lodo calcinado e água para produção das pastas cimento/lodo calcinado e referência (R) de acordo com os códigos

CÓDIGO	ÁGUA (g)	LODO CALCINADO (g)	CPV (g)
CP10	60,08	15,02	135,09
CP20	60,00	30,02	120,00
CP40	60,01	60,00	90,01
R	60,09	X	150,05

Após a medição das massas, ocorreu a produção das pastas referentes aos códigos pré estabelecidos na tabela 2 e 3, com a adição da massa de CPV e lodo em um becker de vidro de 250 mL, estes foram misturados com um bastão de vidro.

Posteriormente a mistura de CPV/LG, foi adicionado água, e misturado manualmente com um bastão de vidro em movimentos circular por 1 minuto, com intuito de conseguir uma pasta homogênea. Em seguida a pasta foi transferida para os moldes dos corpos de prova, em formato cilindrico com dimensões de 40 mm de diâmetro interno e 70 mm de altura, como pode se observar na figura 3.



Figura 3 - Corpos de prova

Estes moldes foram levados a uma câmara úmida com 70% de umidade e deixado repousar por 24h, depois foram desenformados os corpos de prova e levados a uma câmara com umidade ambiente e deixado repousar por 7 dias.

Os corpos de prova foram moldados em quadruplicata, a qual 21 foram deixados repousar por 7 dias, retirados e executado os ensaios de compressão e posteriormente a desidratação destes para as análises referente a 80% de hidratação e 7 corpos de provas foram deixados repousar por 28 dias para executar os ensaios de lixiviação, FTIR, DRX e MEV.

4.9 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Foi realizado o ensaio de compressão dos corpos de prova, nas proporções apresentadas nas tabelas 2 e 3, para 7 dias de cura, no laboratório de materiais do curso de engenharia civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco.

Essa análise foi desenvolvida de acordo com a norma ABNT, NBR 7215 Brasil, (1996), em equipamento, sistema de ensaio EMIC série 23, como pode ser observado na figura 4.

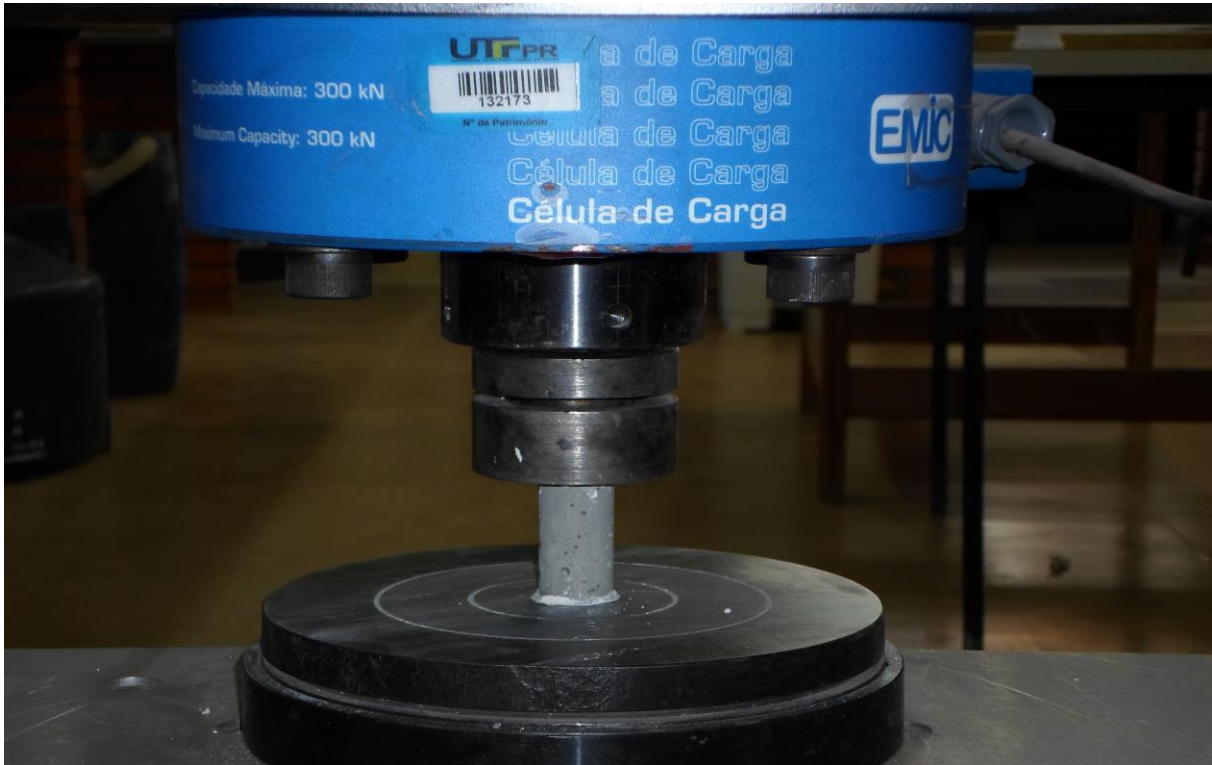


Figura 4 - Prensa Hidráulica

4.10 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As análises de difração de raios X, foram realizadas na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco. As análises ocorreram em um aparelho Rigaku modelo Miniflex600, para as amostras descritas na tabela 1. Estas foram submetidas a uma corrida com intensidade de radiação de 40 KV, 15 mA de corrente e angulação de 2 teta, de 5 a 80 °C a uma taxa de aquecimento de 1,0° min⁻¹.

4.11 LIXIVIAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE 28 DIAS

A análise de lixiviação, foi desenvolvida com base na norma ABNT, NBR 10005 Brasil, (2004), para os corpos de prova listados nas tabelas 2 e 3, para 28 dias de cura.

Essa análise foi realizada no laboratório de biotecnologia do curso de química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco, onde primeiramente foi recolhido 12g de massa de cada corpo de prova e ajustado a granulometria em peneira de malha de 9,5mm, antes de seguir para etapa de extração.

Para extração do lixiviado, foi preparado uma solução de ácido acético [0,5], com pH 2,88, esta solução foi adicionada na proporção de 20:1 em relação as amostras em enlenmeyer de 250mL, os quais foram agitados em agitador magnético por 5 minutos, em seguida foi feito o controle de pH nos primeiros 60 minutos de agitação, até a solução apresentar constantemente um pH 5,0. Após o ajuste do pH as soluções foram transferidas para um agitador orbital Shaker, a onde permaneceu sobre agitação durante 18 horas a 23 °C à 30 rpm, em seguida as soluções foram filtradas em papel filtro de 0,45 μ m, os extratos lixiviados foram recolhidos e transferidos para balões volumétricos de 50ml e executado as análises de quantificação do cromo por meio dos métodos, colorimétrico da s-difenilcarbazida BRASIL, (1996) e absorção atômica.

4.12 QUANTIFICAÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE

A quantificação do cromo hexavalente ocorreu por meio do Método colorimétrico da s-difenilcarbazida BRASIL, (1996), para os extratos lixiviados, referentes as amostras apresentadas nas tabelas 2 e 3 e as amostras solidas de LG seco e LG calcinado, que passaram por um processo de abertura de amostra, onde 100 mg das amostras foram digeridas em 1:1 com ácido clorídrico, e depois avolumadas a 250 mL com água destilada. Neste método todo o cromo hexavalente, foi determinado colorimetricamente, pela reação em meio ácido com s-difenilcarbazida. Após a diluição as amostras foram ajustadas em pH 1,0 \pm 0,3, em seguida foi feita leitura em espectrofotômetro a 540 nm, ajustando a absorbância em 100% com o branco. Dessa forma construiu-se uma curva padrão de cromo hexavalente de 0,05 a 10 mg Cr L⁻¹ por meio de uma solução padrão de cromo, onde

a cada 1,00 mL desta solução equivale a 0,005 mg de cromo, que foi utilizada para quantificar as amostras de acordo com suas respectivas absorbância.

4.13 QUANTIFICAÇÃO DO CROMO TRIVALENTE

O cromo trivalente foi quantificado por meio de Espectrometria de Absorção Atômica, para as amostras apresentadas na tabela 1.

Para tal análise foi feita a preparação das amostras sólidas de LG seco e LG calcinado, por meio da abertura das amostras, que segundo, Ladeira e Pereira, (2008), 100 mg de amostra sólida foram abertas quimicamente com ácido clorídrico 1:1, e logo após estas foram levadas a um volume de 250 ml com água destilada.

Nas amostras resultantes dos processo de lixiviação não houve a necessidade, de um tratamento prévio, procedendo a leitura diretamente dos extratos lixiviados após a filtração.

Esta análise foi realizada na Central de Análise da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Pato Branco.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO GALVÂNICO

O lodo galvânico coletado apresentava coloração verde acinzentado, quando seco em estufa, não houve alteração em sua coloração, porém depois do processo de calcinação, o lodo apresentou uma mudança de cor, de verde acinzentado para vermelho tijolo.

Em sua caracterização foram determinados, o percentual de umidade e de matéria orgânica, apresentados na tabela 4 abaixo.

Tabela 4 - Relação de umidade e matéria orgânica presente no lodo galvânico

Característica	Resultado
Umidade %	66,94 ± 1,34
Matéria orgânica %	19,07 ± 0,35

Logo após os processos de secagem do lodo, observa-se uma perda considerável de massa, onde 66,94% referente a umidade presente no lodo, já que o lodo foi coletado diretamente do filtro de prensagem após precipitação química.

Esse percentual de umidade encontrado se assemelha aos valores encontrados em outros estudos de umidade, como Santos, (2006), que apresentou 71% de umidade para o lodo de origem galvânica e Alves e Seo, (2014), que obteve um teor de umidade de 63,5%, para o lodo galvânico. Ocorreu uma perda de massa também significativa após o processo de calcinação, isso devido à perda de 19,07% de matéria orgânica presente no lodo.

Essa quantidade de massa referente a umidade, indica que cerca de 66% dos custos que a empresa tem em relação a disposição final, poderiam ser reduzidos com um sistema de secagem adequado deste resíduo, uma vez que valor cobrado para recolhimento deste resíduo é em relação a sua massa.

Através de informações fornecidas pela empresa a qual nos forneceu o lodo galvânico, é gasto em média por mês cerca de R\$ 3000,00, em armazenamento e recolhimento deste lodo, ou seja R\$ 36000,00 por ano, onde R\$ 23760,00 poderia ser economizado no ano com a implantação de um sistema de secagem adequado.

5.1.1 Espectroscopia de infravermelho do lodo galvânico

O lodo galvânico é constituído por vários compostos devido as várias etapas de tratamento ao qual o resíduo é submetido. Estes compostos são geralmente, hidróxidos (cálcio e sódio), ácidos (sulfúrico e clorídrico), carbonatos (sódio e cálcio), ácido crômico, cromo e níquel metálico, entre outros, dependendo muito dos produtos que a empresa oferece (LANDO; ZOREL; ROCHA, 2017).

Nas figuras 5 e 6, observa-se os espectros de infravermelho referentes as amostras de lodo seco e calcinado.

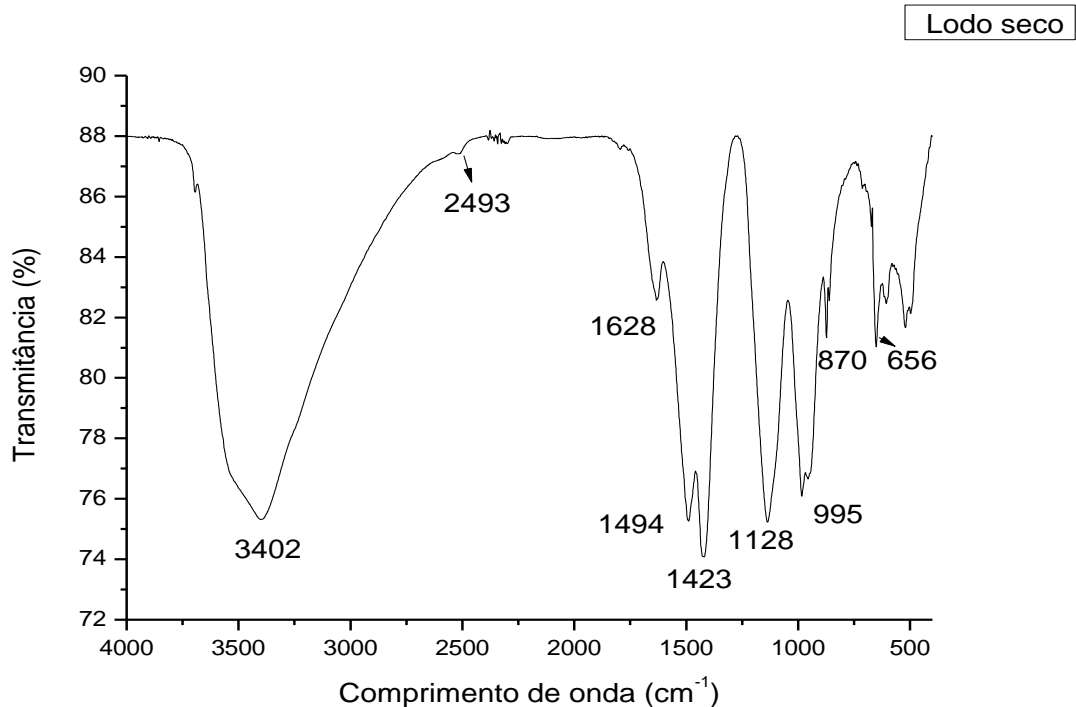


Figura 5 - Espectro de infravermelho Lodo seco

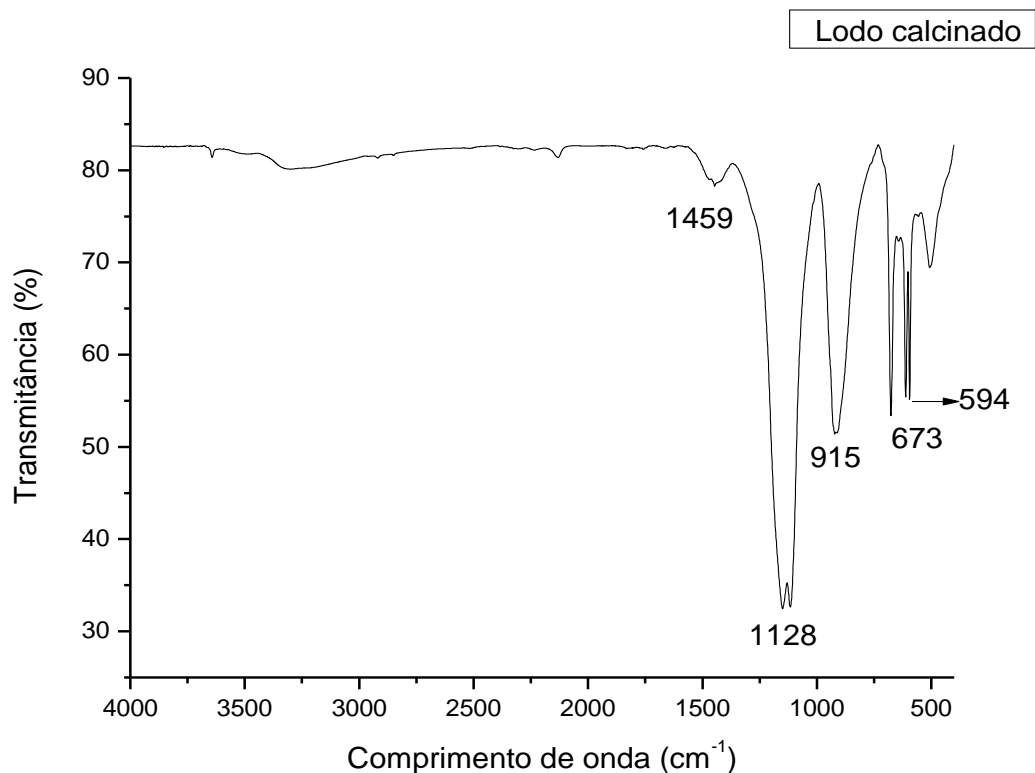


Figura 6 - Espectro de infravermelho lodo calcinado

Na figura 5 referente ao lodo seco, pode-se observar, a presença de uma banda intensa em 3402 cm^{-1} , representando um estiramento O-H, ocasionado pela utilização de hidróxidos nas etapas de tratamento do resíduo, para que estes reajam com os metais presentes, ocorrendo a precipitação. Em (2493 e 1628) cm^{-1} encontra-se duas bandas de baixa intensidade, que são resultado da presença de CO_2 e estiramento do grupo carbonila (C=O) respectivamente. Segundo Pinto (2012), as bandas entre (1300 e 1100) cm^{-1} , se refere a sulfóxidos e de (1100 à 830) cm^{-1} segundo Lando;Zorel;Rocha (2017), indica a presença de Si-O, devido a contaminação no resíduo, enquanto as bandas entre (650 e 450) cm^{-1} , são referentes ao estiramento metal-oxigênio, dos metais contidos nas amostras.

Observa-se na figura 6 referente ao lodo calcinado, que não encontramos certas bandas presentes no espectro de infravermelho do lodo seco, como as de (3402 à 1628) cm^{-1} , essa ausência se deve à perda de matéria orgânica no processo de calcinação, porém apresenta bandas semelhantes entre (1400 à 594) cm^{-1} , indicando a presença de sulfóxidos e óxidos metálicos mesmo após a calcinação.

5.1.2 Comportamento térmico do lodo galvânico

O comportamento térmico do lodo seco e calcinado pode ser observado nas figuras 7 e 8 respectivamente.

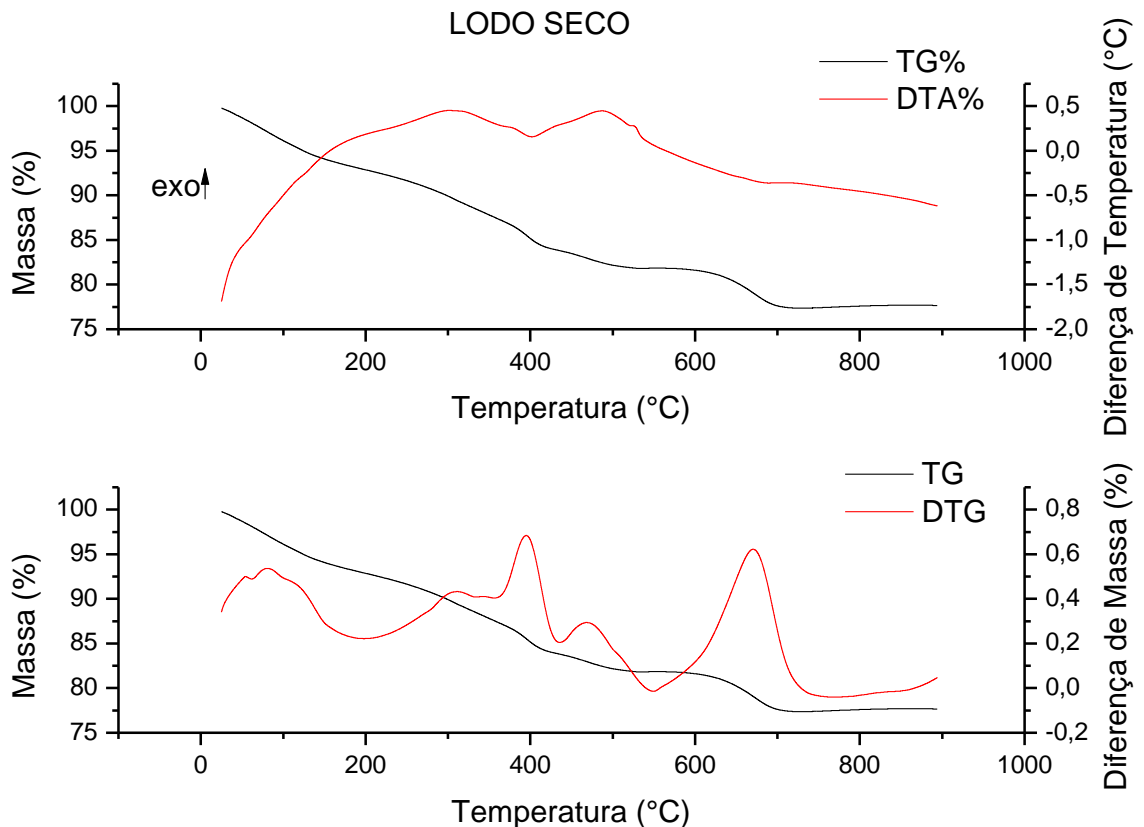
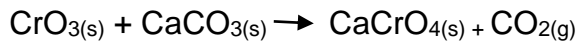


Figura 7 - Comportamento térmico LG seco

O LG seco que iniciou à análise com uma massa inicial de 10,083 mg, apresentou uma perda de massa inicial na faixa de 50°C até 200°C, referente a perda de água superficial absorvida na amostra, comportamento semelhante aos resultados apresentado na pesquisa de Lando;Zorel;Rocha (2017). Posteriormente entre 244°C à 357°C ocorre uma perda de massa caracterizada por um pico exotérmico em 315°C, que segundo os estudos de Sheikh e Rabah, (2014), representa a decomposição térmica do CrO_3 em Cr_2O_3 , ocorrendo a liberação de oxigênio, este por volta de 447°C à 600°C, acaba reagindo com CaCO_3 , em uma reação exotérmica, formando CaCrO_4 , liberando CO_2 , como pode ser observado na reação abaixo que representa o segundo pico exotérmico em torno de 500°C presente na DTA. Por volta de 600°C à 700°C observa-se uma perda de massa

característica da decomposição do CaCO_3 , provavelmente em excesso na amostra.



O LG seco ao final da análise apresentou uma perda de massa em torno de 22,12%, valor semelhante ao resultado analítico referente a matéria orgânica apresentado anteriormente na tabela 4 que foi de 19,07%, estes 3% de perda de massa maior obtido instrumentalmente, deve ter ocorrido em razão da amostra após ter sido seca em estufa e armazenada em eppendorf, este ficou vários dias antes da análise fora de um dessecador, podendo a amostra ter absorvido uma porção de água superficial.

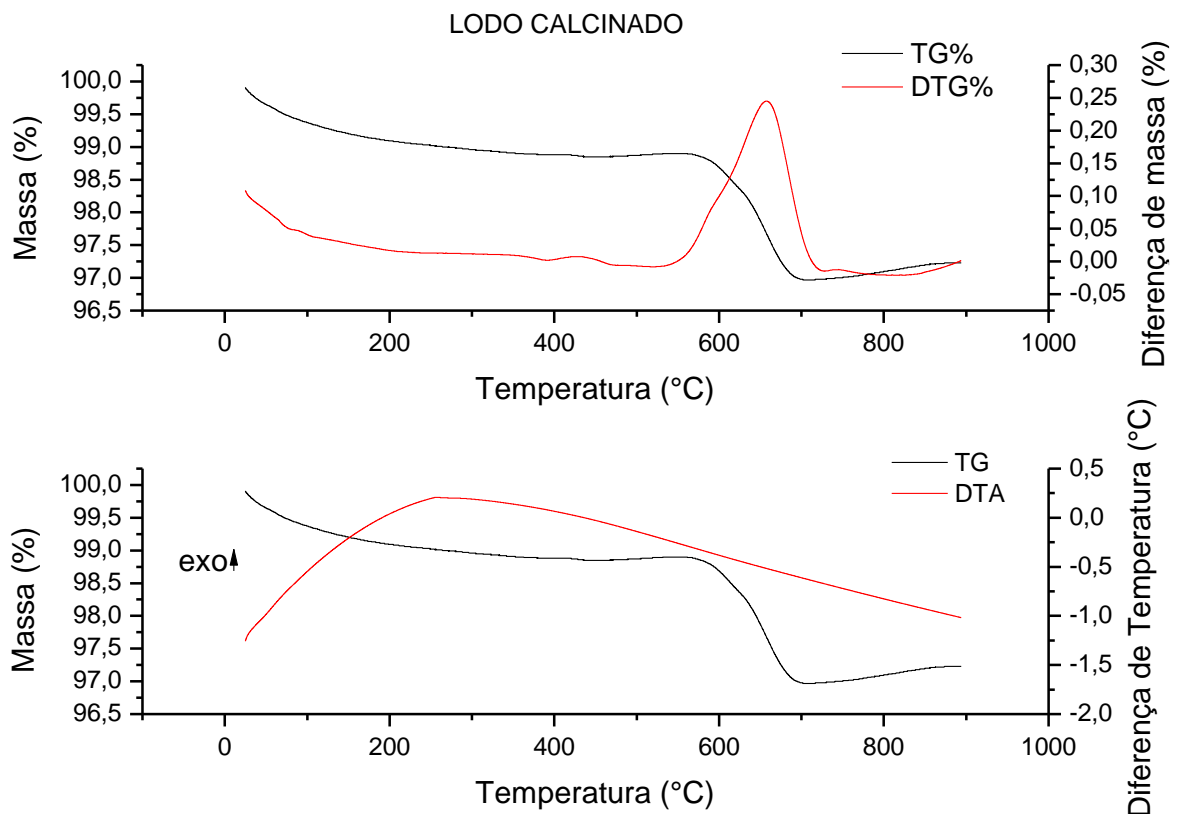


Figura 8 - Comportamento térmico LG calcinado

A análise do comportamento térmico do LG calcinado, que iniciou com uma massa de 10,103 mg, não apresentou algum comportamento térmico significativo até aproximadamente 600°C, onde ocorreu uma perda de massa acentuada até 700°C, que de acordo com os resultados apresentados por Ganghua et al. (2017), pode

representar a decomposição do CaCO_3 , provavelmente em excesso presente na amostra, ou CO absorvido da atmosfera, uma vez que essa amostra já havia passado por um processo de calcinação em 900°C , antes de ser submetida tal análise, e os resultados do comportamento térmico do LG seco mostrou que o CaCO_3 reagia com o CrO_3 , formando CaCrO_4 , entre 447°C à 600°C , o que mostra que todo CrO_3 presente na amostra de LG seco reagiu com uma quantidade de CaCO_3 , durante o processo de calcinação, restando apenas CaCO_3 , em excesso na amostra.

5.1.3 Massa específica e superfície específica (blaine) das amostras de LG seco e LG calcinado

Os resultados da massa específica e do ensaio permeabilidade ao ar (Blaine) para as amostras de LG seco e LG calcinado, são apresentados nas tabelas 5 e 6 e nas figuras 9 e 10.

Tabela 5 - Massa específica do LG seco e LG calcinado

Amostra	Triplicata (g/cm^3)			Média (g/cm^3)	Desvio Padrão
	1	2	3		
LG seco	1,81	1,93	1,85	1,86	0,061
LG calcinado	2,97	3,01	2,92	2,97	0,045

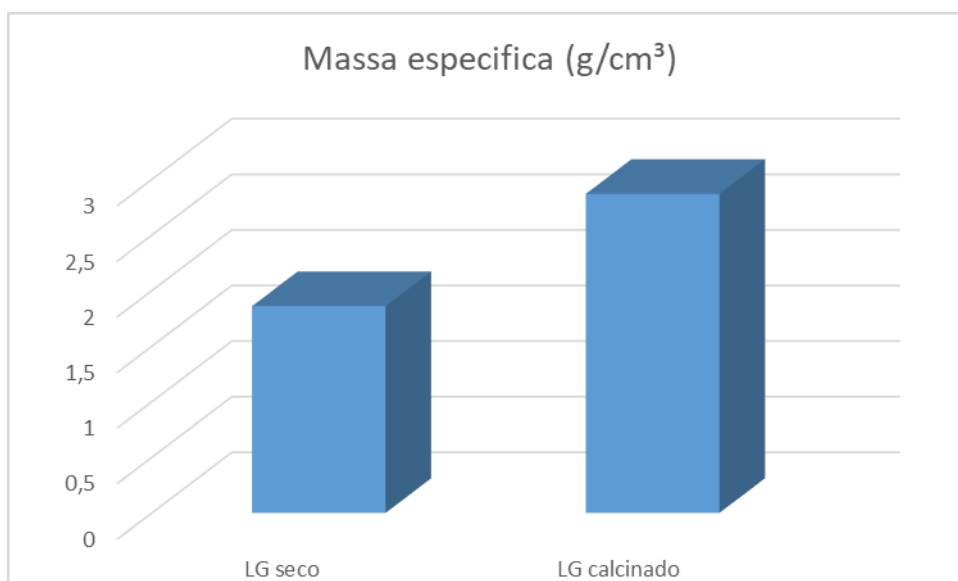


Figura 9 - Massa específica para diferentes amostra de LG

Tabela 6 - Blaine LG seco e LG calcinado

Amostra	Blaine (cm ² /g)
LG seco	11305,38
LG calcinado	5704,12

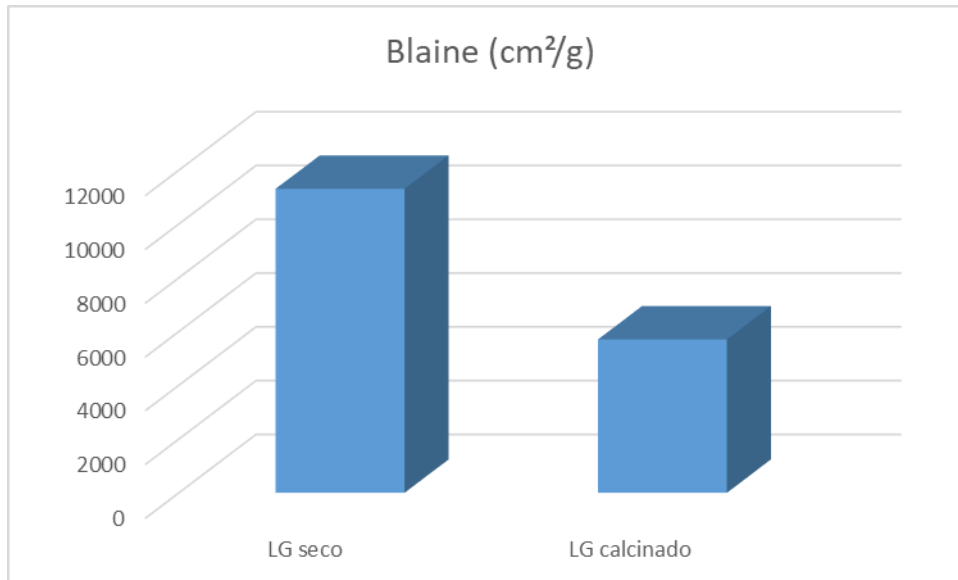


Figura 10 - Variação do Blaine para diferentes amostras de LG

Observa-se na figura 7 que a massa específica do LG seco é cerca de 37,37% menor que a massa específica do LG calcinado, o que nos mostra uma diferença significativa entre as amostras utilizadas.

Através dos dados obtidos na tabela 5, foi realizado uma análise de variância, para os valores referente as massas específicas das amostras, onde por meio de um grau de confiança de 95%, pode-se concluir que existe uma diferença significativa estatisticamente, entre as amostras.

Os valores de massa específica das amostras foi utilizado para se calcular a massa de cada amostra a ser utilizada nos ensaios de superfície específica, onde a diferença entre as duas amostras foi ainda maior.

Observa-se na figura 8 que o LG seco apresentou uma superfície específica cerca de 98% maior que a de LG calcinado, o que representa um favorecimento no aumento dos pontos de nucleação entre a amostra de LG seco e os compostos do cimento Portland V, como o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, comparando com os valores descrito por Holland, (2005) em relação a sílica que foi de 13000 (cm²/g).

Este aumento teve relação direta na trabalhabilidade das pastas cimento/LG, para preparar os corpos de prova no item (5.2).

5.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Durante o processo de preparação das pastas de cimento/lodo conforme os valores apresentados nas tabelas 2 e 3, as pastas de LG seco apresentaram uma trabalhabilidade, bem menor que as pastas de LG calcinado e para referência, o que resultou em uma dificuldade maior para conseguir uma pasta homogênea, tal resultado pode estar ligado a influência da superfície específica das amostras, pois o LG seco apresentou uma superfície específica cerca de 98% maior que o LG calcinado.

Em relação as proporções de LG seco e LG calcinado adicionados, percebeu que independentemente do tipo da amostra, a trabalhabilidade diminuía em relação ao aumento da proporção de amostra na pasta.

As figuras 11 e 12 exemplifica os corpos de prova desmoldados após 24h em câmara úmida de 70% de umidade.



Figura 11 - Corpos de prova R e LG calcinado

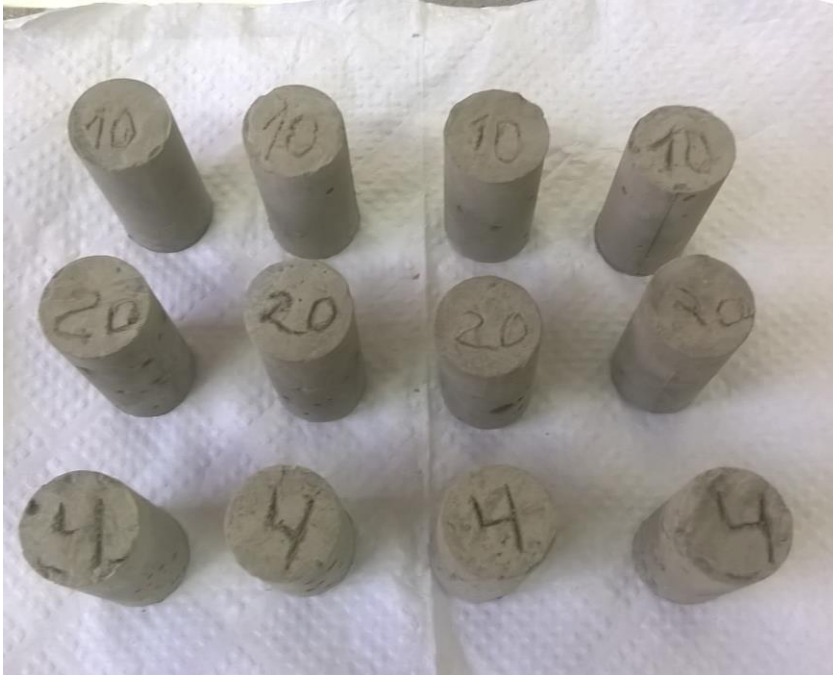


Figura 12 - Corpos de prova LG seco

5.2.1 Ensaio de compressão

Os resultados dos ensaios de compressão para as amostras de LG seco, LG calcinado e referência, nas proporções descritas na tabela 2 e 3, com 7 dias de cura são apresentados na tabela 7 e figura 13.

Tabela 7 - Resultado dos ensaios de compressão para 7 dias de cura dos corpos de prova

Amostras	Triplicata (MPa)			Média	Desvio Padrão
	1	2	3		
R	19,78	19,43	22,26	20,49	1,54
SP10	24,99	24,48	20,89	23,45	2,23
SP20	15,96	16,82	21,33	18,03	2,88
SP40	7,60	11,13	7,82	8,85	1,97
CP10	18,16	23,34	19,20	20,23	2,74
CP20	13,67	X	12,18	12,93	1,05
CP40	5,21	11,64	10,27	9,04	3,38

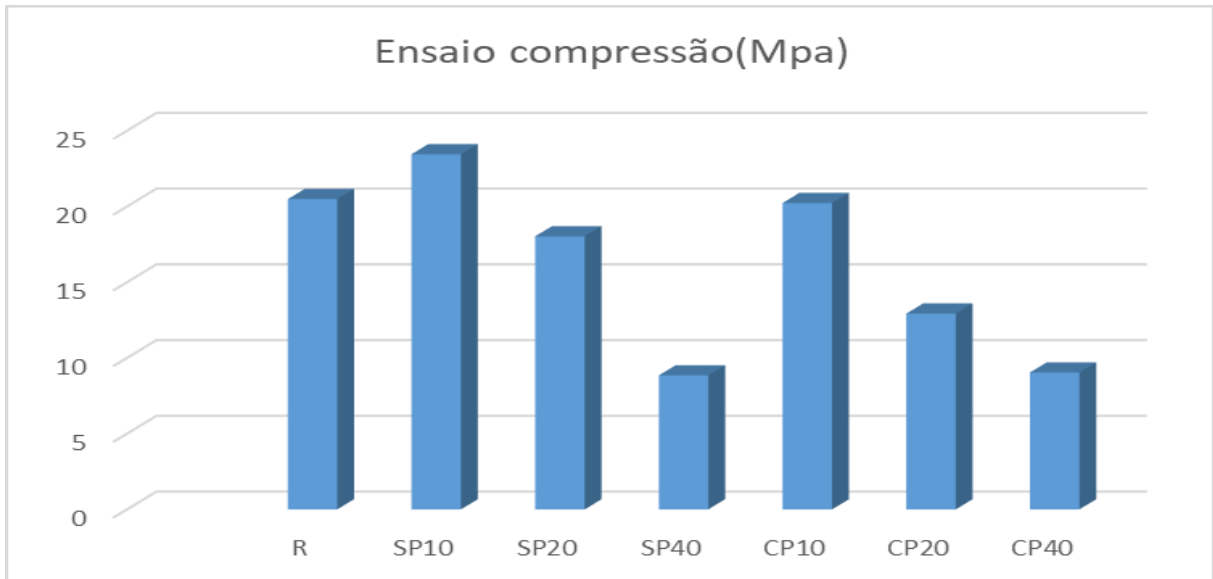


Figura 13 - Gráfico das médias dos ensaios de compressão para os corpos de prova com 7 dias de cura

Analisando os resultados apresentados na tabela 7 e na figura 13, observa-se que as amostras contendo proporções de LG seco, obteve um resultado melhor que as amostras contendo proporções de LG calcinado, resultado esperado, tendo como base os resultados apresentados anteriormente de superfície específica para as duas amostras de LG, onde a amostra de LG seco se caracterizou com uma porosidade muito maior que as de LG calcinado, favorecendo os pontos de nucleação, que segundo Castro;Liborio;Pandolfelli, (2011), proporciona a redução do teor de água livre e aumenta a quantidade de sólidos, obtendo uma maior densidade de empacotamento, minimizando a quantidade de vazios, que é prejudicial a resistência das pastas de cimento.

Nota-se que os corpos de prova com adições de 10% de LG, apresentaram um resultado satisfatório, comparando com a referência que teve como média de resistência de 20,49 MPa, onde a amostra com 10% de LG seco apresentou uma média de resistência de 23,45 MPa, cerca de 14,45% maior que a referência, e a amostra de 10% de LG calcinado apresentou um resultado bem semelhante a referência.

A amostra com 20% de LG seco, obteve um valor de 12% abaixo de média de resistência comparado com a referência, porém esta amostra foi a que apresentou o maior valor de desvio padrão, o que faz com que esse valor não seja tão representativo, podendo se obter resultados satisfatórios em uma análise futura para esta proporção como os resultados obtidos por Santoro;Lavorgna;Cioffi, (2002), que foi de 21 MPa para a mesma proporção de LG. Em contra partida as outras

amostras SP40, CP20 e CP40 apresentaram valores bem abaixo do obtido pela referência, o que indica um limite de proporção de LG seco de até 20% e para o LG calcinado de até 10%, para ser adicionado em pastas de cimento Portland V.

5.2.2 Espectroscopia de infravermelho dos corpos de prova

Os espectros de infravermelho, para as amostra de incorporação de LG seco, SP10, SP20, SP40, comparados e analisados com R, são apresentados na figura 14, onde se observa a presença de 8 bandas presentes nas amostras.

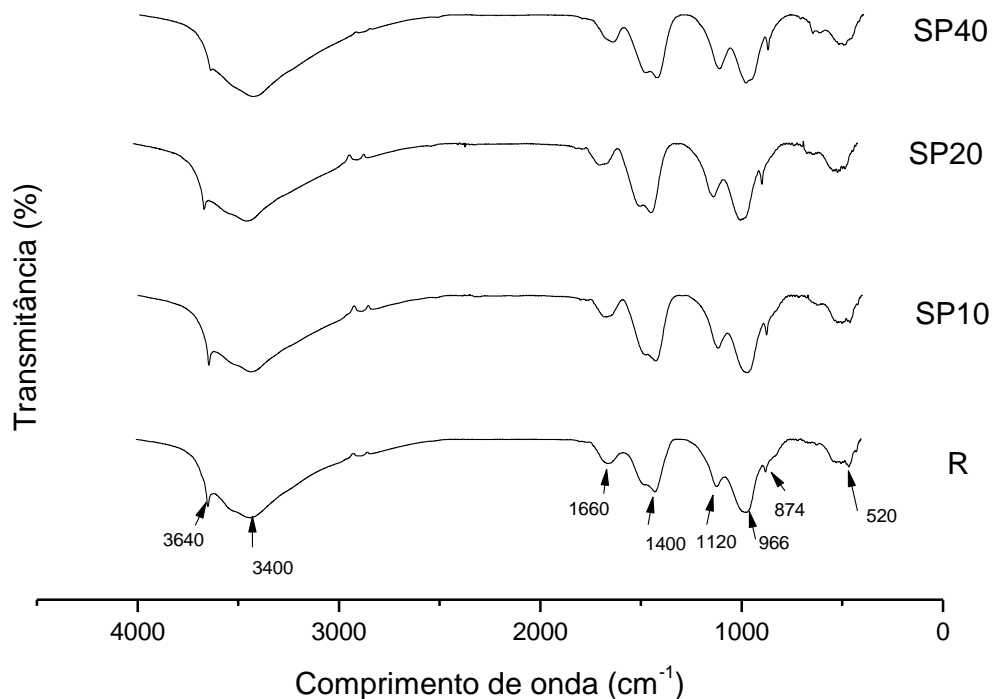


Figura 14 - Infravermelho das amostras LG seco em pastas de cimento e referência

Observa-se nos espectros acima que as amostras obtiveram o mesmo comportamento em relação as bandas, variando apenas as intensidades de algumas bandas, o que indica uma possível variação da concentração dos grupos característicos de cada banda, nas amostras.

Nota-se que os espectros apresentam, um banda estreita em 3640cm^{-1} , que segundo Araujo et al. (2017), representa movimentos vibracionais das interações de (O-H), presentes nos $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resultado também encontrado por Georgeseu et al. (2002); e Lavat, Trezza, Poggi, (2009).

As bandas encontradas em 3400 e 1660 cm^{-1} , estão relacionadas ao estiramento HO-H, e as vibrações H-O-H devido a incorporação de água na matriz, como foi mencionado por Ylmén et al. (2010). Enquanto que as bandas de 1400 e 874 cm^{-1} , representam vibrações dos íons CO_3^{2-} , que foi associado ao CaCO_3 , por Araujo et al. (2017). A presença de uma banda em 966cm^{-1} , confirma a hidratação das pastas de cimento, já que está relacionada ao estiramento Si-O presente na moléculas de C-S-H, resultado que corrobora com os trabalhos apresentados por Stepkowska et al. (2004), Hidalgo et al. (2007) e Araujo et al. (2017). A banda de 1120cm^{-1} , está associada ao estiramento S-O, que para, Araujo et al. (2017) e Ylmén et al. (2010) é encontrado nos íons sulfatos presentes na gipsita. A presença da banda encontrada em 520cm^{-1} , de acordo com os estudos apresentado por Stepkowska et al. (2004), é característico de vibrações dos íons silicatos não hidratados, esta banda representa que a hidratação das amostras não foram completas em 7 dias de cura, resultado já esperado tendo que com 7 dias de cura obtém-se cerca de 80% da hidratação.

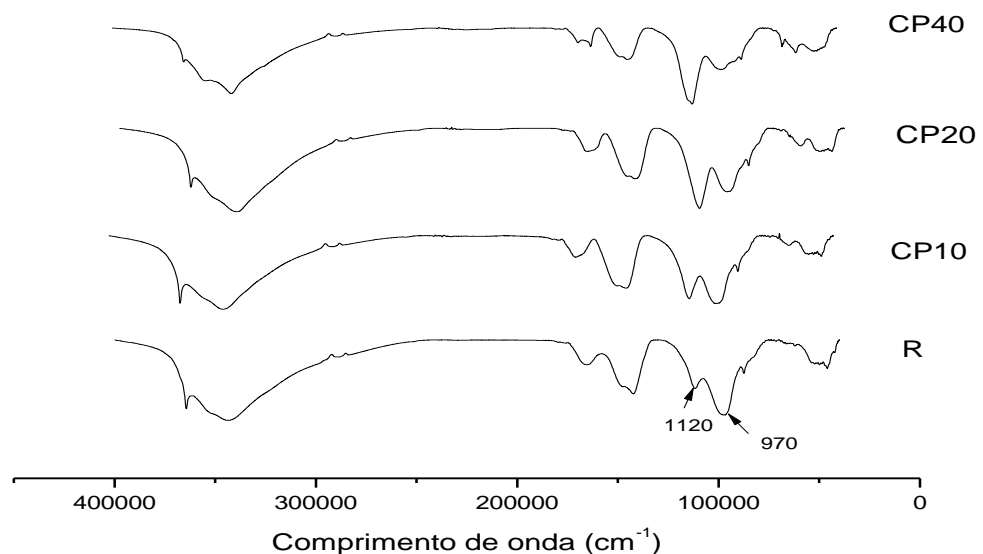


Figura 15 - Infravermelho das amostras de LG calcinado em pastas de cimento e referência

Analisando os infravermelhos das amostras de LG calcinado apresentados na figura 15, nota-se que todos os espectros apresentam o mesmo comportamento, e bandas nos mesmos comprimentos de onda, 8 bandas igualmente como os infravermelhos apresentados na figura 14, porém observa-se uma variação de intensidade significativa em duas bandas com comprimento de onda em torno de 1120 e 970 cm^{-1} , que como descrito anteriormente representam um estiramento S-O, que para, Araujo et al. (2017) e Ylmén et al. (2010) é encontrado nos íons sulfatos presentes na gipsita e ao estiramento Si-O presente na moléculas de C-S-H, resultado que corrobora com os trabalhos apresentados por Stepkowska et al. (2004), Hidalgo et al. (2007) e Araujo et al. (2017), a qual está associada a hidratação das pastas de cimento. Essa variação de intensidade dessas bandas está relacionada diretamente as proporções adicionadas de LG calcinado nas amostras, observa-se que as amostras que continham uma maior proporção de LG calcinado, apresentaram uma diminuição da intensidade da banda de 970 cm^{-1} , e um aumento de intensidade na banda de 1120 cm^{-1} , o que possivelmente indica, que com o aumento da proporção de LG calcinado nas amostras, ocasionou um retardamento da fase de hidratação dessas amostras, e que resultou em resultados inferiores de resistência a compressão, em relação as amostras de LG seco.

5.2.3 Difratometria de raios X

Os difratogramas das amostras padrão de LG seco e Referência juntamente com as amostras SP10, SP20 e SP40, são apresentados na figura 16, na figura 17 estão apresentados as amostras padrão de LG calcinado e referência juntamente com as amostras CP10, CP20, CP40.

O LG apresenta uma característica semicristalina, onde vários compostos presentes em sua composição se sobrepõem uns aos outros, dificultando a interpretações das fases presentes no difratograma.

Segundo Zhang et al. (2017), a adição de cromo nas pastas de cimento, causa algumas variações em relação a referência, como a diminuição da intensidade dos sinais de portlandita (P), indicando um retardamento da fase de hidratação das pastas de cimento.

As fases foram identificadas por meio das cartas ICDD (PDF2.DAT) 01-086-2270; 01-087-1647; 01-072-1214; 01-076-0570; 01-072-2148, e dos trabalhos apresentados por Zhang et al. (2017), H. Tan et al. (2018), Alves e Seo (2014), Villarejo et al. (2015) e Medeiros et al. (2017). E foram indicadas nos difratogramas, com os símbolos identificados abaixo.

Em que:

P - Portlandita

E - Etringita

C - Calcita

S - Silicato de cálcio hidratado

1 – Sulfato de cálcio

2 – Cromato de cálcio

3 – Carbonato de cálcio

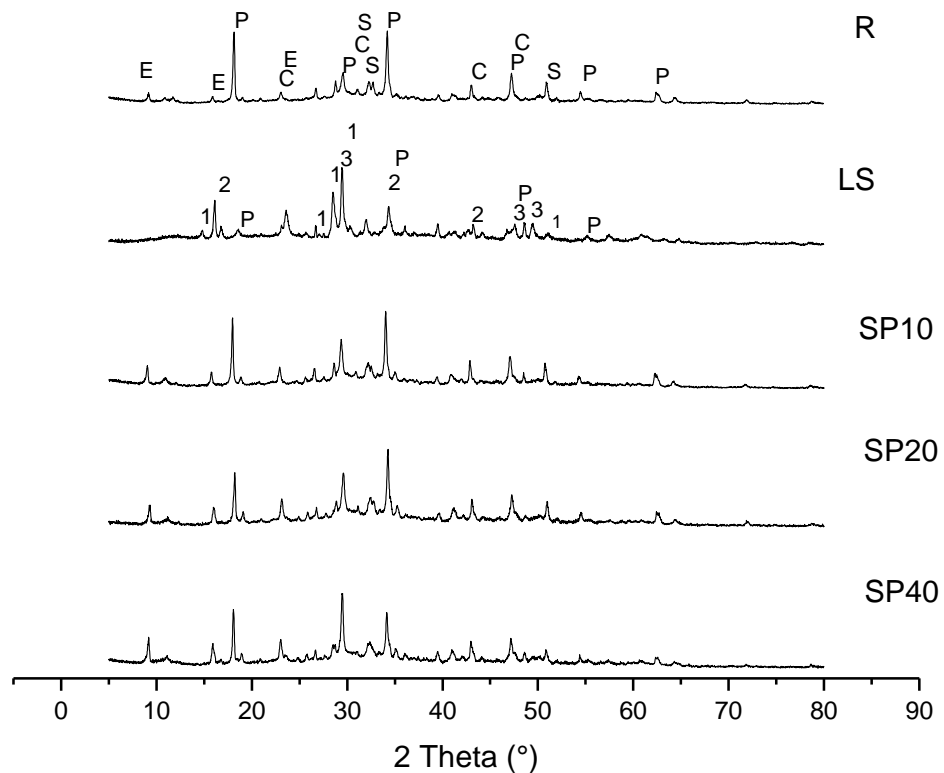


Figura 16 - Difratogramas das amostras R, LG seco, SP10, SP20 e SP40

Na figura acima observa-se que foi identificado a presença das fases E, P, C e S, referentes a amostra R, onde a fase P foi encontrada em maior quantidade e que o halo presente em torno de 27° à 35° 2θ , caracteriza a presença de C-S-H onde segundo Medeiros et al. (2017), "...não apresenta estrutura cristalina bem definida, ou seja, dispõe de sinais característicos em conjunto com uma saliência da linha de base na região." Na amostra de LG seco foi possível identificar as fases 1, 2, 3 e P, onde a fase 1 encontra-se em maior quantidade, resultado que corrobora com o trabalho apresentado por Alves e Seo, (2014).

Analisando os difratogramas referente as amostras SP10, SP20, SP40, observa-se, que todas apresentaram um perfil parecido com a amostra R, porém note-se que com o aumento da proporção de LG seco, o halo entre 27° à 35° 2θ , aumenta de intensidade em torno de 27° e diminui de intensidade em torno de 35° 2θ , o que possivelmente representa um retardamento da fase de hidratação das pastas e se relaciona a presença do cromato de cálcio, que pode preencher os poros da pasta de cimento, resultando numa microestrutura mais densa, o que pode explicar alguns resultados do ensaio de compressão, resultado que corrobora com os apresentados por Zhang et al. (2017), considerando que com o aumento de LG seco aumenta a concentração de cromo nas amostras. Essa inversão de intensidade pode estar relacionada aos resultados apresentados no item (5.2.2), o qual as bandas 1120 e 970 cm^{-1} , relacionadas a presença de C-S-H, invertem de intensidade com o aumento da proporção de LG.

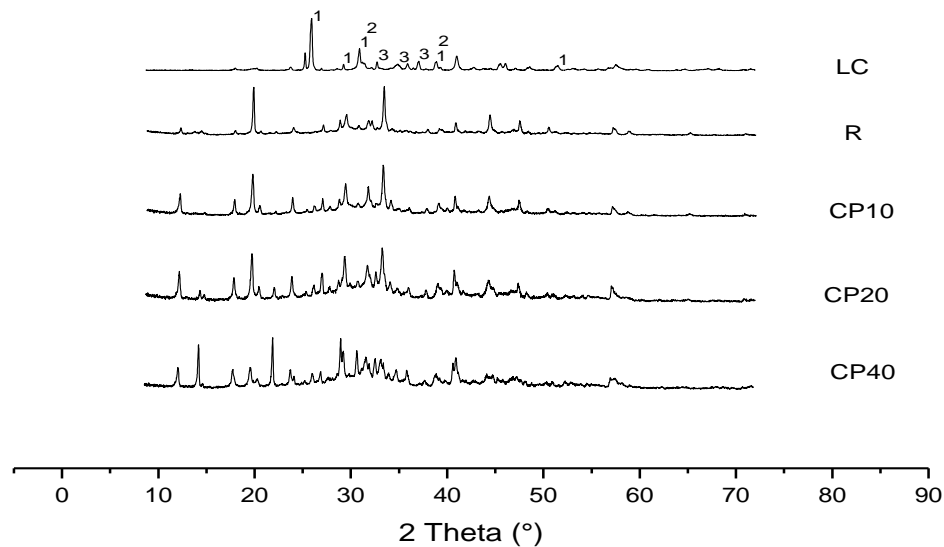


Figura 17 - Difratomogramas das amostras LGcalcinado, R, CP10, CP20 e CP40

Na amostra LC, observa-se que foi possível identificar as fases 1, 2 e 3, onde assim como a amostra de LS, a fase 1 é encontrada em maior quantidade, enquanto que a fase 2 diminui de quantidade em relação a amostra de LS.

Analisando as amostras CP10 e CP20, apresentam uma característica semelhante a referência, no entanto apenas a amostra CP10, não apresentou variações significativas nas fases principalmente no halo entre 27° à 35° 2theta, enquanto que a amostra CP40, apresentou uma variação bem significativa, com a sobreposição de vários sinais, principalmente no halo entre 27° à 35° 2theta, resultado que está diretamente ligado a fase de hidratação das pastas de cimento como mencionado anteriormente, e explica os resultados dos ensaios de compressão, onde das amostras que foram incorporado LG calcinado nas pastas de cimento, a amostra CP10 obteve o melhor resultado.

5.3 LIXIVIAÇÃO

Os resultados apresentados na tabela 8 são referentes as quantidades em massa utilizadas de LG, nas amostras que foram utilizadas para obtenção do extrato lixiviado e amostras digeridas de LG.

Tabela 8 - Relação de massa de LG nas amostras analisadas

Amostra	Massa LG (mg)
R	0
SP10	15010
SP20	30040
SP40	60080
CP10	15020
CP20	30020
CP40	60000
LG seco	100
LG calcinado	100

5.3.1 Quantificação do cromo hexavalente

A curva de calibração utilizada para quantificar o cromo hexavalente presente nas amostras é apresentada na figura 18.

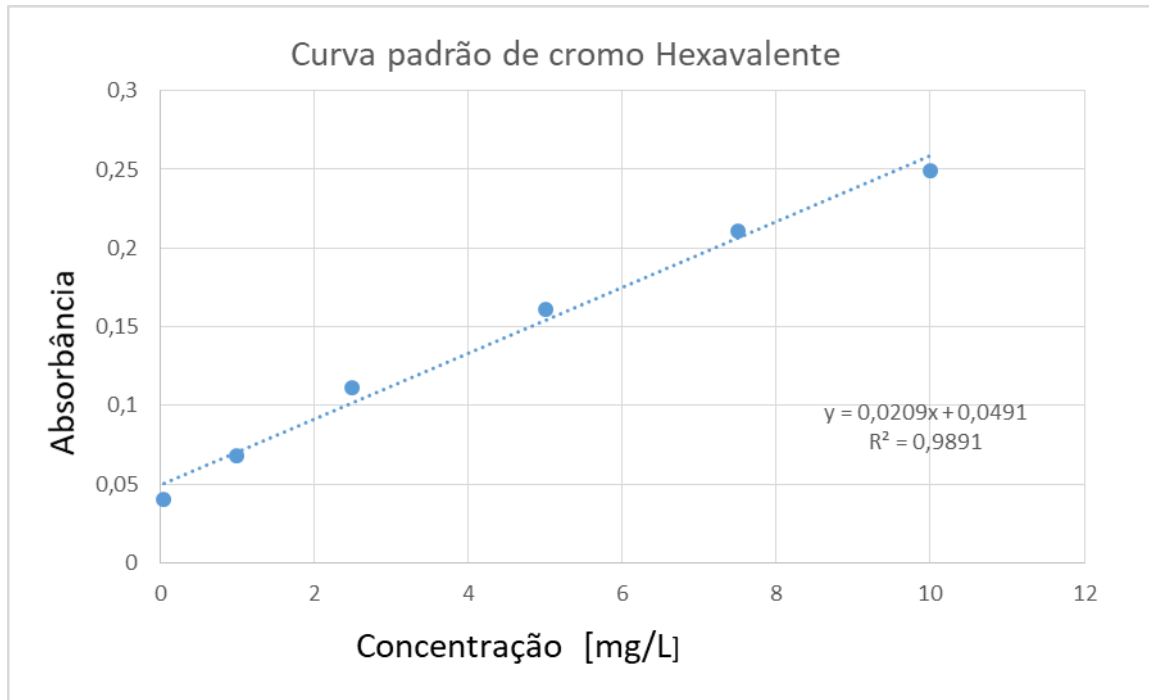


Figura 18 - Curva de calibração cromo hexavalente

Através da equação da reta da curva de calibração do cromo hexavalente, foi possível calcular a concentração de cromo hexavalente presente nas amostras, utilizando as absorbâncias de cada amostra, apresentados na tabela 9.

Tabela 9 - Relação absorbância e concentração cromo hexavalente

Amostra	Absorbância	[mg/L] Cromo ⁺⁶
R	0	0
SP10	0,020	>0,05
SP20	0,027	>0,05
SP40	0,032	>0,05
CP10	0,010	>0,05
CP20	0,030	>0,05
CP40	0,036	>0,05
LG seco	0,098	2,34
LG calcinado	0,130	3,87

Como a curva utilizada apresenta um limite inferior de 0,04 de absorbância para 0,05 mg/L de cromo hexavalente, observa-se nos resultados acima, que para as amostras referentes aos extratos lixiviados dos corpos de provas, todas obtiveram um valor abaixo do limite inferior, enquanto que as amostras digeridas de LG, obtiveram valores bem acima do limite estabelecido pela legislação que de

acordo com o artigo 16 da resolução CONAMA N° 430, (2011), é de 0,1 mg/L para o cromo hexavalente.

5.3.2 Quantificação do cromo trivalente

A tabela 10 apresenta os resultados da quantificação do cromo trivalente, presente nos extratos lixiviados e nas amostras digeridas de LG.

Tabela 10 – Concentração de cromo trivalente (mg/L)

Amostra	(mg/L)
R	1,12
SP10	2,08
SP20	7,65
SP40	8,9
CP10	12,92
CP20	58,16
CP40	65,74
LG seco	72,14
LG calcinado	91,93

Analisando os resultados acima, observa-se que todas as amostras, passaram do limite permitido estabelecido por legislação de 1,0 mg/L de cromo trivalente segundo artigo 16 da resolução CONAMA N° 430, (2011), inclusive a referência, a qual não teve adição de LG em sua composição, o que indica uma possível contaminação do cimento por metais, a alta concentração de cromo hexavalente e trivalente nas amostras digeridas de LG, indica que o lote da empresa onde foi coletado o LG para a pesquisa, possivelmente foi um lote que apresentou algum tipo de problema nas etapas de tratamento.

5.3.3 Eficiência de retenção do Cromo

A tabela 11 apresenta a concentração de cromo presente em cada amostra de acordo com a proporção de LG adicionado, onde se utilizou os resultados das quantificações anteriores referentes as amostras digeridas de LG, e as massas

apresentadas na tabela 8, para se calcular a concentração de cromo inicial em cada corpo de prova.

Tabela 11 - Concentração de cromo inicial adicionada nos corpos de prova

Amostra	(mg/L) cromo Hexavalente	(mg/L) Cromo Trivalente
SP10	351,234	10828,214
SP20	702,936	21670,856
SP40	1405,872	43341,712
CP10	581,274	13807,886
CP20	1161,774	27597,386
CP40	2322,000	55158,000

Através desses resultados apresentados na tabela 11 e os resultados apresentados nas tabelas 9 e 10, foi possível calcular a eficiência de retenção do cromo dos corpos de prova, resultado apresentado na tabela 12.

Tabela 12 - % de Eficiência de retenção de cromo nos corpos de prova

Amostra	(inicial)Cr³⁺	(inicial)Cr⁶⁺	(lixiviado)Cr³⁺	(lixiviado)Cr⁶⁺	%EF Cr³⁺	%EF Cr⁶⁺
SP10	10828,214	351,234	2,08	>0,05	99,98	99,99
SP20	21670,856	702,936	7,65	>0,05	99,96	99,99
SP40	43341,712	1405,872	8,9	>0,05	99,97	99,99
CP10	13807,886	581,274	12,92	>0,05	99,90	99,99
CP20	27597,386	1161,774	58,16	>0,05	99,78	99,99
CP40	55158,000	2322,000	65,74	>0,05	99,88	99,99

Analisando os resultados apresentados acima, observa-se que todas as amostras obtiveram valores excelentes de retenção do metal na matriz do cimento, onde se observa que não houve diferença significativa entre as amostras quanto a retenção do metal na matriz.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram determinadas a incorporação do lodo galvânico em nos estados seco e calcinado em pasta de cimento, visando a retenção de seu principal contaminante o cromo presente em dois estados de valência +3 e +6, através da caracterização do LG e das pastas de cimento Portland V com as devidas proporções LG incorporadas na matriz.

Por meio das análises de umidade e matéria orgânica, foi possível observar que mais de 60%, do valor gasto com armazenamento e disposição final com o resíduo, poderiam ser reduzidos com um processo de secagem adequado.

Em relação aos resultados apresentados de massa específica e superfície específica, foi possível avaliar qual estado de LG seco ou calcinado, poderia interagir melhor com a matriz cimentícia, onde se observou que o LG seco provavelmente obteria melhores resultados, como foi observado em outros ensaios.

Os ensaios de compressão, foi possível verificar qual estado do LG e proporções, apresentariam uma melhor interação com a matriz de cimento Portland V, atuando diretamente na resistência dos corpos de prova, onde as amostras SP10 SP20 e CP10, obtiveram os melhores resultados em relação a referência.

Através das técnicas de caracterização microestrutural, utilizadas de Difração de raio x (DRX), comportamento térmico (TG, DTG e DTA), espectroscopia de infravermelho (IV), foi possível verificar o comportamento de vários compostos químicos, presentes nas amostras de LG e as interações destes em relação aos compostos químicos presentes na pasta de cimento Portland V, principalmente em relação as fases de hidratação das pastas frente as adições de LG seco e calcinado.

Os ensaios de lixiviação dos corpos de prova, juntamente com a quantificação do cromo hexavalente e trivalente, foi possível avaliar a eficiência de retenção e estabilização do cimento Portland V, frente ao principal contaminante do LG, o cromo em ambos os estados de valência, o qual apresentou resultados excelentes de eficiência para as amostras, onde todas apresentaram valores acima de 99%, para ambos os estados de valência do cromo.

Conclui-se que a utilização do cimento Portland como matriz de incorporação para resíduo sólido galvânico, se mostrou eficiente e possivelmente, economicamente viável e vantajoso, tanto para o segmento galvânico, construção

civil e ambiental, uma vez que se agregaria um valor a este resíduo, eliminando custos com disposição final, e com a diminuição do cimento utilizado nas construções, e principalmente a redução dos possíveis impactos ambientais ocasionados por este resíduo.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004. Resíduos Sólidos: Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR 13738. Determinação de cromo hexavalente - Método Colorimétrico da Difenilcarbazida**. Rio de Janeiro, 1996.
- _____. **NBR 10005. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.
- _____. **NBR NM 76. Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 1998.
- _____. **NBR NM 23. Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro, 2001.
- _____. **NBR 7215. Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.
- ADASKA, et al. ***Solidification and Stabilization of wastes using portland cement***: Portland Cement Association, Estados Unidos, p. 16. 1991.
- A. G. DE ARAÚJO JR et al. **Estudo do reaproveitamento do cimento Portland de alta resistência inicial**. Revista. Cerâmica, V. 63. p. 58-64. 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633652052>>
- A. L. DE CASTRO, J. B. L. LIBORIO, V. C. PANDOLFELLI. **A influência do tipo de cimento no desempenho de concretos avançados formulados a partir do método de dosagem computacional**. Revista. Cerâmica, V. 57, p. 10-21. 2011.
- ALVES, L. C.; SEO, E. S. M. **Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valoração econômica ambiental**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 19, n. 4, p. 423–434, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522014000400423&lng=pt&nrm=iso&tlng=en>.
- AMARAL, C. V. **Aplicação do protocolo de avaliação de resíduos solidificados aos lodos de galvanoplastia (metais cromo e zinco), incorporados em matrizes de cimento portland**. p. 98. Dissertação de mestrado. - Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

ARACELI E. LAVAT , MONICA A. TREZZA, MÓNICA POGGI. **Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture.** Waste Management, v. 29. p. 1666-1674. 2009.

AYDIN, A. A.; AYDIN, A. **Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate.** Journal of Hazardous Materials, v. 270, p. 35–44, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.017>>.

BROLLO, M. J.; SILVA, M. M. **Política e gestão ambiental em resíduos sólidos. Revisão e análise sobre a atual situação no Brasil.** 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, n. 1, p. 27, 2001. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/brasil21/vi-078.pdf>>.

CASAGRANDE, D. F. M. **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto.** p. 64. Dissertação de mestrado, - Qualidade Ambiental, Centro Universitário Feevale, 2009.

CHERN, J.M.; WANG,Y.J.; LEE, I.H. **Extraction kinetics of heavy metal-containing sludge.** Journal of hazardous Materials, n. 123B, p.112-119, 2005.

CONCEIÇÃO, et al. **Redução de cromo hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com cromo.** Ciência Rural, v. 37, n. 6, p. 1661–1667, 2007.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes,** complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho.

DENIS E BENATTI,. **Utilização de resíduos industriais para a produção de artefatos cimentícios e argilosos empregados na construção civil.** Revista em Agronegocio e Meio Ambiente, v. 1, n. 3, p. 405–418, 2008.

DITTÃO ALVIM. **QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM LODO GALVÂNICO.** p.55. Trabalho de conclusão de curso, - Química, FEMA, 2011.

E.T.STEPKOWSKA et al. **Phase transformation on heating of an aged cement paste.** Thermochemica Acta, V.420, p. 79–87, 2004.

GALEMBECK FERNANDO. **INOVAÇÃO PARA A SUSTENTABILIDADE.** Revista

Quimica Nova, v. 36, n. 10, p. 1600–1604, 2013.

GANGHUA PAN et al. ***Effect of CO₂ curing on demolition recycled fine aggregates enhanced by calcium hydroxide pre-soaking.*** Construction and Building Materials, V. 154, 2017. 810–818.

HOLLAND, T. C. ***Silica Fume User's Manual.*** Lovettsville: Silica Fume Association, 2005. Report No. FHTWA-IF-05-016.

HONGBIN TAN, FAQIN DONG, JINFENG LIU. ***Morphology control of calcium sulfate hemihydrates and application in size screening iron/sulfur of jarosite sediment.*** Journal of Physics and Chemistry of Solids, V.112. p. 239-245, 2018.

JACOBI, PEDRO. ***Meio Ambiente e Sustentabilidade.*** O Município no Século XXI: cenários e perspectivas, n. 1993, p. 175–183, 1999.

LADEIRA ANA CLAUDIA QUEIROZ, PEREIRA DIMITRI BRUNO ALVES. ***Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos.*** REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61(3): 385-390, jul. set. 2008.

L. PÉREZ-VILLAREJO et al. ***Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks.*** Applied Clay Science, V.105–106, p. 89-99. 2015.

MARAGNO, C. F. L.; POVINELLI, J. ***Impregnação de matrizes confeccionadas com lodo ao cromo de curtumes e cimento utilizando resina poliuretânica à base de óleo de mamona.*** In: SEMINÁRIO NACIONAL SOBRE RESÍDUOS SÓLIDOS. IV, 2000, Recife. Anais. Recife : ABES, p. 274 - 278. 2000.

MARQUES, et al. ***Sustentabilidade ambiental: Um estudo com pesquisadores químicos no Brasil.*** Quimica Nova, v. 36, n. 6, p. 914–920, 2013.

MARIA GEORGESCU et al. ***Thermoanalytical and infrared spectroscopy investigations of some mineral pastes containing organic polymers.*** Cement and Concrete Research, v. 32. p.1269-1275, 2002.

MARCELO H. F DE MEDEIROS et al. ***Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chappelle modificado.*** Revista Matéria, v.22, n.3, 2017.

MELCHERT, M.B.M. ***Solidificação e estabilização de resíduos de catalisadores***

contendo níquel e alumínio em cimento portland. Tese Doutorado. Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 2012.

MINGTAO ZHANG et al. ***Immobilization of Cr(VI) by hydrated Portland cementpastes with and without calcium sulfate.*** Journal of Hazardous Materials,2017.Disponivelem:<http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2017.07.039>

NÍCIA V. S. DE ARAÚJO. **GALVANOPLASTIA COM CROMO** Diagnósticos das Condições Ambientais e Ocupacionais em Pequenas Empresas. Dissertação de mestrado. Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, p. 81. 2006.

PEREZ-VILLAREJO, et al. ***Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks.*** Applied Clay Science, Estados Unidos, v. 105–106, p. 89–99, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.022>>.

PINTO, F. M. **Resíduo de lodo galvânico: caracterização, tratamento, recuperação e reuso.** Dissertação (mestrado),Universidade Federal de Lavras, 2012.

PELIZER, HELENA e PONTIERI, Márcia Helena e MORAES, Iracema De Oliveira. **Utilização de Resíduos Agro-Industriais em Processos Biotecnológicos como Perspectiva de Redução do Impacto Ambiental.** Journal of Technology Management & Innovation, Estados Unidos, v. 2, n. 1, p. 118–127, 2007. Disponível em: <<http://www.jotmi.org/index.php/GT/article/view/art41>>.

PEREIRA NETO,et al. **Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica.** Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 13, n. 3, p. 263–270, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522008000300004&lng=en&nrm=iso&tlng=pt>.

PONTE, Haroldo De Araújo. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** Universidade Federal do Paraná - Eletroquímica Aplicada e Corrosão, p. 85, 2000.

PRADO, Alexandre G. S. **Quimica verde, os desafios da quimica do novo milenio.** Quimica Nova, v. 26, n. 5, p. 738–744, Out 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000500018&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

ROCCA, C.; et al. Ariovaldo José. **Resíduos sólidos industriais.** CETESB, São Paulo, p. 87 - 115. 1993.

- R.CIOFFIA, M.LAVORGNAB, L.SANTORO. ***Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge.*** Journal of Hazardous Materials v. 89. p. 165–175. 2002.
- R. D. C. DA ROCHA, H. E. ZOREL JR., T. LANDO. **Utilização de planejamento experimental no estudo para imobilização de lodo galvânico em cerâmica vermelha para minimização de impactos ambientais.** Revista - Cerâmica 63, 2017. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633651964>>
- RIKARD YLMÉN, LARS WADSÖ, ITAI PANAS. ***Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry.*** Cement and Concrete Research, V.40. p. 1541–1546, 2010.
- S.M. EL-SHEIKH, M.A. RABAH. ***Optical properties of calcium chromate 1D-nanorods synthesized at low temperature from secondary resources.*** Optical Materials V. 37, p. 235–240. 2014.
- SANTOS, K. C. R. **Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presente em lodos galvânicos.** Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química, 2006.
- SALES, S. C. M. **Reavaliação Ecotoxicológica Da Qualidade Da Água E Do Sedimento Do Reservatório Da Pampulha (Mg) E Seus Principais Tributários.** Dissertação de Mestrado/UFMG, p. 1–103, 2009.
- SCARAZZATO, T. et al. ***A review of cleaner production in electroplating industries using electrodialysis.*** Journal of Cleaner Production, Estados Unidos, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.152>>.
- SILVA PAULA TEREZA DE SOUZA. **Extração e recuperação do cromo em resíduos sólidos de uma indústria de galvanoplastia.** Dissertação de mestrado, - Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- SIMAS RUI. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto.** Dissertação de mestrado,- Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, 2007.
- SISINNO CRISTINA LÚCIA SILVEIRA. **Destino dos Resíduos sólidos urbanos e Industriais no Estado do Rio de Janeiro: Avaliação Toxicidad dos Resíduos e suas implicações para o Ambiente e para a Saúde Humana.** Tese de Doutorado,

- Ciências, Fundação Oswaldo Cruz Escola Nacional de Saúde Pública, 2002.

SISINNO, CRISTINA LÚCIA SILVEIRA E MOREIRA, Josino Costa. **Ecoeficiência: um instrumento para a redução da geração de resíduos e desperdícios em estabelecimentos de saúde.** Cadernos de Saúde Pública, v. 21, n. 6, p. 1893–1900, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/csp/v21n6/29.pdf>>.

SUSSULINI, A. e ARRUDA, M. A. Z. **Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem.** Ecletica Quimica, v. 31, n. 1, p. 73–80, 2006.

TOIGO, JAQUELINE APARECIDA; SANTOS, MARCIO CARVALHO; COELHO, Tânia Maria. **Estudo sobre destinação adequada aos resíduos líquidos, sólidos e gasosos gerados no processo de galvanoplastia da indústria I. T. IV Encontro de Produção Científica e Tecnológica, v. d, 2009.**

TORRESI, SUSANA I. CÓRDOBA DE E PARDINI, VERA L. E FERREIRA, VITOR F. **O que é sustentabilidade?** Quimica Nova, v. 34, n. 9, p. 1643–1646, 2011.

VOTORANTIM METAIS. **Níquel.** Manual de Boas práticas na electrodeposição. p. 35, 2012. Disponível em: <http://www.crq4.org.br/sms/files/file/guia_boas_%20praticas_%20galvanoplastia.pdf>

ZULAUF, WERNER E. **O meio ambiente e o futuro.** Estudos Avançados, v. 14, n. 39, p. 85, 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142000000200009&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

